

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 537.2; 537.31; 539.21; 539.26
ГРНТИ 29.19.15., 67.09.55., 81.09.03.
Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
От имени Руководителя организации _____/А.О. Иванов/ М.П.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 3 этапа Государственного контракта
№ П1231 от 27 августа 2009 г. и Дополнению от 02 апреля 2010 г. № 1/П1231,
Дополнению от 28 июля 2010 г. № 2, Дополнению от 11 марта 2011 г. № 3

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.1 Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.
Проект: Создание и исследование композиционных керамических материалов в экстремальных условиях высоких давлений и широком диапазоне изменения температур
Руководитель проекта: _____/Трефилова Анна Николаевна (подпись)

Екатеринбург
2011 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по Государственному контракту П1231 от 27 августа 2009 с дополнительными соглашениями от 02 апреля 2010 г. № 1/П1231, от 28 июля 2010 г. № 2, от 11 марта 2011 г. № 3 на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

кандидат физико-математических наук, без
ученого звания

_____ Трефилова А. Н.
подпись, дата

Исполнители темы:

кандидат физико-математических наук, без
ученого звания

_____ Тихомирова Г. В.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Тебеньков А. В.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Устинова И. С.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Истомин А. В.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Семенова Ю. Н.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Болгова А. Г.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Мальцева Е. Г.
подпись, дата

Реферат

Отчет 77 с., 5 ч., 28 рис., 99 источн.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА - Высокие давления , низкие температуры , диоксид циркония , керамические материалы , тугоплавкие оксиды, нанокристаллические материалы, электропроводность, полупроводник , халькогениды , импедансная спектроскопия.

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 3 этапу Государственного контракта № П1231 "Создание и исследование композиционных керамических материалов в экстремальных условиях высоких давлений и широком диапазоне изменения температур" (шифр "НК-209П") от 27 августа 2009 по направлению "Создание и обработка композиционных керамических материалов" в рамках мероприятия 1.3.1 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.", мероприятия 1.3 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах" , направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ - оценка применения метода термобарического воздействия на реакционно-активные порошки с высокой поверхностной энергией частиц. Оценка возникающих в материале необычных электрофизических и релаксационных эффектов и установление закономерности формирования новых кристаллических фаз. Обобщение и анализ полученных результатов с точки зрения влияния условий синтеза исходных порошков на свойства при твердофазной обработке высоким

давлением, разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при разработке научно-образовательных курсов.

МЕТОДЫ - Исследование влияния термобарических условий на формирование керамик из оксидов с различными типами стабилизирующих добавок методом создания высоких давлений с использованием камер с наковальнями из искусственных алмазов «карбонадо» типа «закругленный конус - плоскость», позволяющими измерять электросопротивление образцов, помещенных между ними в диапазоне температур 77 - 450 К.

Исследование электрофизических и релаксационных эффектов, возникающих при формировании новых кристаллических фаз методом, основанным на зависимости свойств материала при обработке давлением от времени обработки.

Аттестация полученных материалов методами рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа, исследования микротвердости, импедансной спектроскопии для контролирования электрических свойств в широкой области температур и частот. Синтез, аттестация и исследования свойств проведены с использованием современных экспериментальных установок и аппаратуры.

ИНСТРУМЕНТАРИЙ - Для проведения исследований использовалась экспериментальная установка в составе камеры высокого давления, низкотемпературного пресса, источника питания, компьютера, укомплектованного универсальным вольтметром, соединительным устройством (8-входовым мультиплексором), платой согласования и термопары медь-константан. Пресс для изготовления таблетированных заготовок из шихты. Установка для вакуумирования до остаточного давления $6,6 \times 10^{-5}$ Па и отпайки кварцевых и стеклянных ампул небольших объёмов диаметром 5-12 мм, контроля остаточного давления, обеспечения в

эвакуируемых объемах прецизионной дозировки инертного газа. Муфельные печи. Автоматизированная установка для измерения сопротивления на постоянном токе в камере высокого давления с наковальнями типа “закругленный конус-плоскость” при фиксированных давлениях, с использованием ПО, позволяющего фиксировать данные с приборов через каждые 50 мс. Дифрактометр. SEM. Установка для измерения микротвердости. Импедансометр RCL-2000. Криостат замкнутого цикла с двухступенчатым криогенным рефрижератором. Комплекс приборов для исследований ионной и электронной проводимости на постоянном токе.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ - Проведены оценка и обобщение применения метода термобарического воздействия на реакционно-активные порошки с высокой поверхностной энергией частиц, проанализированы возникающие в материале необычные электрофизические и релаксационные эффекты и установлены закономерности формирования новых кристаллических фаз. Проведены анализ полученных результатов с точки зрения влияния условий синтеза исходных порошков на их свойства при твердофазной обработке высоким давлением, сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и экспериментальных исследований. Приведен прогноз развития науки и техники в исследуемой области на основе результатов полученных в аналитическом обзоре на 1 этапе и результатов проведения экспериментальных исследований, полученных на 2 этапе. Разработаны рекомендации по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов. В результате трехлетней работы по проекту к научно-исследовательской работе были привлечены студенты и аспиранты. Были успешно защищены три дипломных работы и подготовлена к защите одна кандидатская диссертация.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ - Полученные сведения о релаксационных и электрофизических эффектах при компактировании методом высоких

давлений порошков оксидов с различными модифицирующими добавками могут быть использованы для разработки и развития технологий по получению материалов с особыми свойствами.

Важным является включение результатов научных исследований в учебные курсы для студентов, обучающихся по направлениям «Физика» и «Нанотехнологии».

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	9
1. АННОТИРОВАННАЯ СПРАВКА ПО НАУЧНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ НИР, ПОЛУЧЕННЫМ НА I ЭТАПЕ	11
2. АННОТИРОВАННАЯ СПРАВКА ПО НАУЧНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ НИР, ПОЛУЧЕННЫМ НА II ЭТАПЕ	13
3. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	15
3.1. Экспериментальные исследования третьего этапа работ	15
3.2. Подготовка статей и докладов на конференциях	25
3.3 Включение результатов НИР в читаемые курсы лекций	26
3.4 Привлечение школьников и студентов младших курсов к НИР с целью закрепления молодежи в науке.....	26
4. ОТЧЕТ ПО ОБОБЩЕНИЮ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	27
4.1. Методы, применяемые для исследования новых явлений, механизмов и закономерностей	27
4.2. Рекомендации по возможности использования результатов ПНИР в реальном секторе экономики	53
4.3. Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов	55
5. ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	57
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	59

Введение

В области исследований физики твердого тела одним из важнейших направлений являются работы по изучению свойств материалов при высоких и сверхвысоких (более 10 ГПа) статических давлениях.

Особое внимание исследователей в области физики и химии конденсированных сред и связанных с ними технологий получения новых материалов привлекают свойства ультрадисперсных систем. В частности, ультрадисперсные материалы служат исходным сырьем для нанокерамик, отличающихся высокой прочностью, сверхпластичностью, уникальными электрическими и оптическими свойствами.

Поэтому актуальным является создание новых композиционных керамических материалов, обладающих комплексом свойств, позволяющих использовать их в качестве функциональных материалов, исследование электрических характеристик полученных систем при низких температурах и высоких давлениях, изучение влияния состава на электрофизические характеристики.

Цель научно-исследовательской работы - Синтез и исследование твердофазных процессов формирования керамик на основе сложных оксидов с модифицирующими добавками при высоких давлениях и в широком диапазоне изменения температуры.

Целью третьего этапа работы является оценка и обобщение применения метода термобарического воздействия на реакционно-активные порошки с высокой поверхностной энергией частиц, проанализированы возникающие в материале необычные электрофизические и релаксационные эффекты и установлены закономерности формирования новых кристаллических фаз. Анализ полученных результатов с точки зрения влияния условий синтеза исходных порошков на их свойства при твердофазной обработке высоким давлением, сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и

экспериментальных исследований. Прогноз развития науки и техники в исследуемой области на основе результатов полученных в аналитическом обзоре на 1 этапе и результатов проведения экспериментальных исследований, полученных на 2 этапе. Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов.

Важной задачей работы является привлечение молодых специалистов и студентов к выполнению научно-исследовательских работ, связанных с синтезом и обработкой новых перспективных материалов при высоких давлениях в широком диапазоне температур.

1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе

В рамках первого этапа проведен аналитический обзор состояния заявленной проблемы, осуществлен выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований, составлен план проведения экспериментальных исследований, приведены результаты предварительных экспериментальных исследований.

В ходе данной работы исследованы электрические свойства и релаксационные процессы при температурах 77-450 К в трехкомпонентных образцах $(\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3) + \text{Al}_2\text{O}_3$ с температурами отжига 600 и 900 °С в интервале давлений 22-50 ГПа.

Установлено существование структурных изменений в образцах с температурами отжига 600 и 900 °С в интервалах давлений 25 – 27 ГПа, 35 – 38 ГПа и 45-47 ГПа.

Исследованы зависимости электросопротивления от времени в области давлений 22-50 ГПа при комнатной температуре. Полученные зависимости выявили закономерность увеличения характерных времен релаксации при приближении к точке фазового перехода при 35-37 ГПа и 45-47 ГПа, а также зависимость величины характерных времен релаксации от исходного фазового состава.

Обнаружено, что преобладание тетрагональной фазы в образце с температурой отжига 900 °С (по сравнению с образцом с температурой отжига 600 °С, где преобладает моноклинная фаза) ведет к сдвигу границ фазовых переходов в сторону более высоких температур: для давлений 25-27 ГПа и 45-47 ГПа величина относительного сдвига по температуре составляет порядка 40 К. Для давлений 35-37,5 ГПа в сторону более низких температур (величина сдвига порядка 60 К).

Выявлены области их структурной стабильности, выяснено влияния размеров исходного порошка на свойства компактированного материала, изучена динамика протекания процессов при высоких давлениях.

Впервые проведены исследования электросопротивления образцов диоксида циркония с различной дисперсностью при высоких давлениях, позволившие определить новые фазовые переходы в этом материале (или обнаружить метастабильные состояния).

Впервые получены данные о влиянии размеров кристаллитов на электрофизические свойства исследуемого материала. Показано, что от размеров кристаллитов зависит давление фазового перехода и величина энергии активации в стабилизированном диоксиде циркония.

Полученные сведения о релаксационных и электрофизических эффектах при компактировании методом высоких давлений нанокристаллических порошков диоксида циркония с модифицирующими добавками могут быть использованы для разработки и развития технологий по получению высокотемпературных материалов с особыми свойствами.

В результате проведения работ 1-ого этапа составлен дальнейший план научных исследований с детальным описанием методов и экспериментального оборудования.

Результаты НИР включены в методические разработки курсов лекций «Новые перспективные материалы», «Конструкционное материаловедение», «Основы технологии материалов».

Полученные результаты исследований полностью соответствуют поставленным задачам и срокам реализации, указанным в календарном плане.

2. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на II этапе

В рамках второго этапа проведены экспериментальные исследования влияния термобарических условий на формирование керамик из нанокристаллических порошков диоксида циркония с различными типами стабилизирующих добавок. Установлены существования структурных изменений, реализуемых при обработке высокими давлениями.

Исследование электрофизических и релаксационных эффектов, возникающих при формировании новых кристаллических фаз выявили закономерность увеличения характерных времен релаксации при приближении к точке фазового перехода, а также зависимость величины характерных времен релаксации от исходного фазового состава.

Изучены электрические свойства синтезированной керамики $\text{LiGeAsSi}_2\text{O}_3\text{S}_3\text{-xO}_4\text{-2x}$. Проведены исследования годографов импеданса и адмиттанса, исследования температурной зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости, временной зависимости постоянного тока. Отмечена возможность практического использования исследованных соединений в качестве резисторов с зависимостью сопротивления от времени.

Для совершенствования экспериментальной установки проведена подготовка конкурсной документации и приобретено оборудование в составе 6 вольтметров универсальных В7-78/1 для измерения постоянных напряжений и силы тока, среднеквадратичных значений переменных напряжений и силы тока, электрического сопротивления, обеспечивающих возможность измерения частоты переменного напряжения и полностью совместимые опциональные сканирующие приставки для обеспечения многоканальных измерений

По материалам проведенных исследований опубликовано и отправлено в печать более 30 работ, результаты доложены на 12

международных и Всероссийских конференциях, симпозиумах, семинарах и школах.

По результатам работ были написаны и защищены 4 курсовые студентами, обучающимися по направлениям «Физика» и «Нанотехнологии».

Результаты НИР включены в методические разработки курсов лекций «Новые перспективные материалы», «Конструкционное материаловедение», «Основы технологии материалов».

Полученные результаты исследований полностью соответствуют поставленным задачам и срокам реализации, указанным в календарном плане.

3. Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований

3.1. Экспериментальные исследования третьего этапа работ

Экспериментальные исследования, осуществленные в рамках третьего этапа работ, посвящены изучению электрофизических свойств гидроксида циркония, влиянием степени стабилизации иттрием на электрические свойства материала. Актуальность работы связана с тем, что гидроксид циркония является одним из важнейших соединений, которое представляет интерес в технологии, служит исходным сырьем для синтеза керамик, отличающихся высокой прочностью, сверхпластичностью, уникальными электрическими свойствами.

Сведения о влиянии высоких давлений на свойства веществ имеют важное как фундаментальное, так и прикладное значение. Это связано с тем, что обработка давлением приводит к изменению структуры, электрических, оптических, магнитных свойств, ведет к формированию новых состояний, устойчивых после обработки.

Исследование проводимости как чувствительного параметра может дать информацию о возникновении фазовых переходов или метастабильных состояний.

Температурные зависимости сопротивления исследуемых образцов имеют вид, характерный для невырожденных полупроводников и описываются соотношением:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$$

R_0 - параметр, характеризующийся подвижностью и концентрацией носителей зарядов; E_a - энергия активации проводимости.

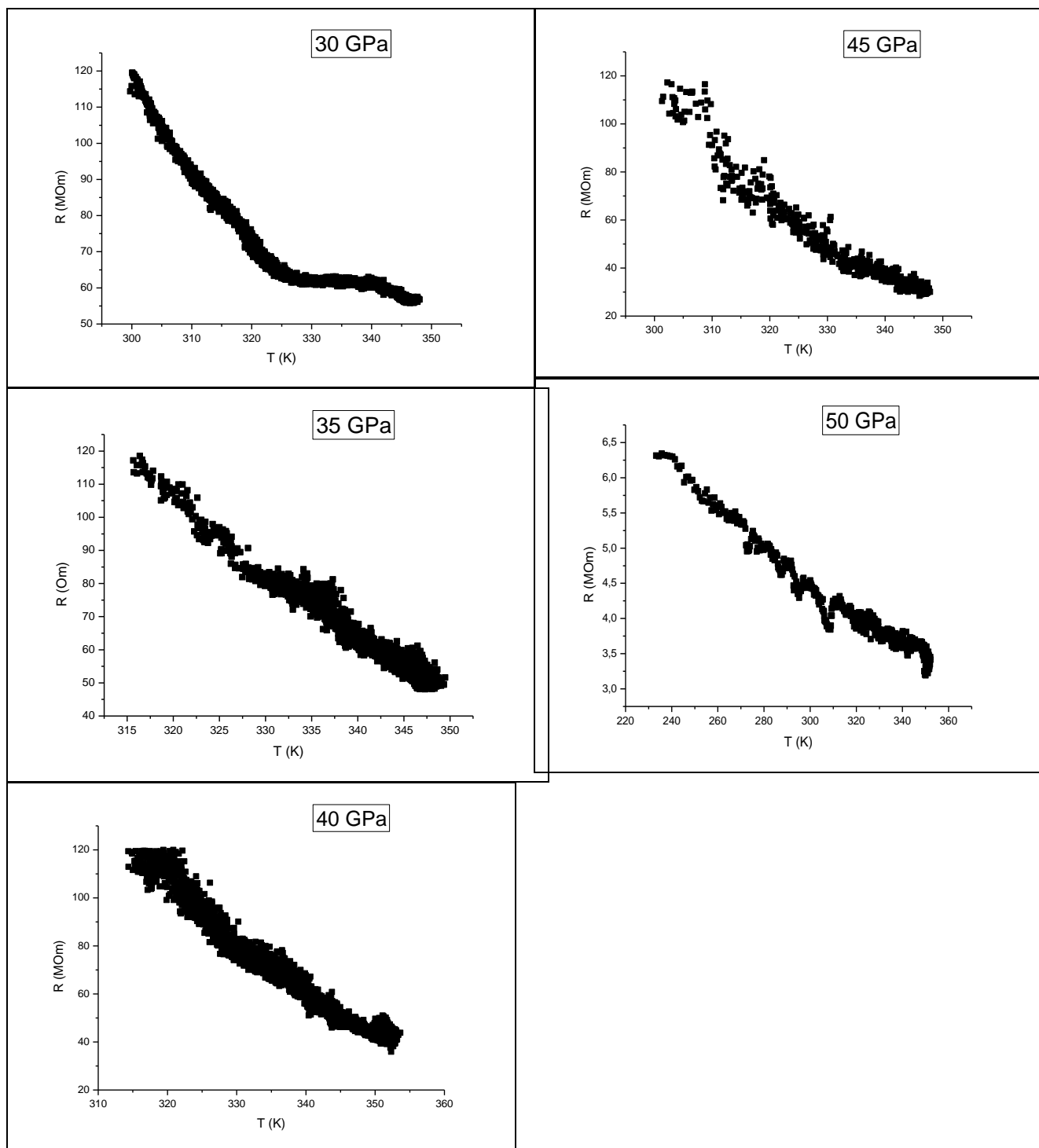


Рис. 3.1. Температурные зависимости сопротивления для нестабилизированного образца гидроксида циркония в диапазоне давлений 20-50 ГПа

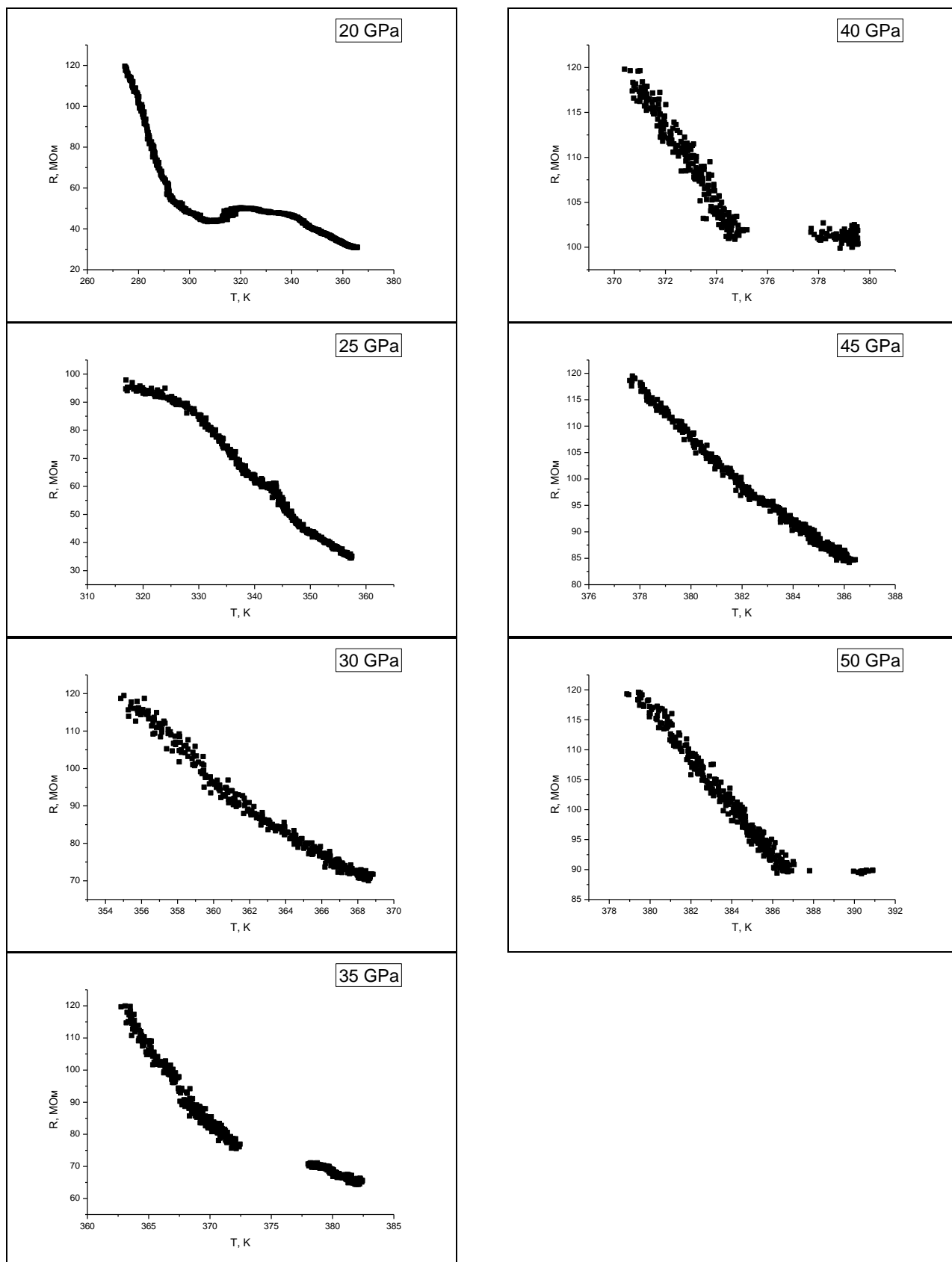


Рис. 3.2. Температурные зависимости сопротивления для образца гидроксида циркония, стабилизированного иттрием 8% в диапазоне давлений 20-50 ГПа при нагрузке

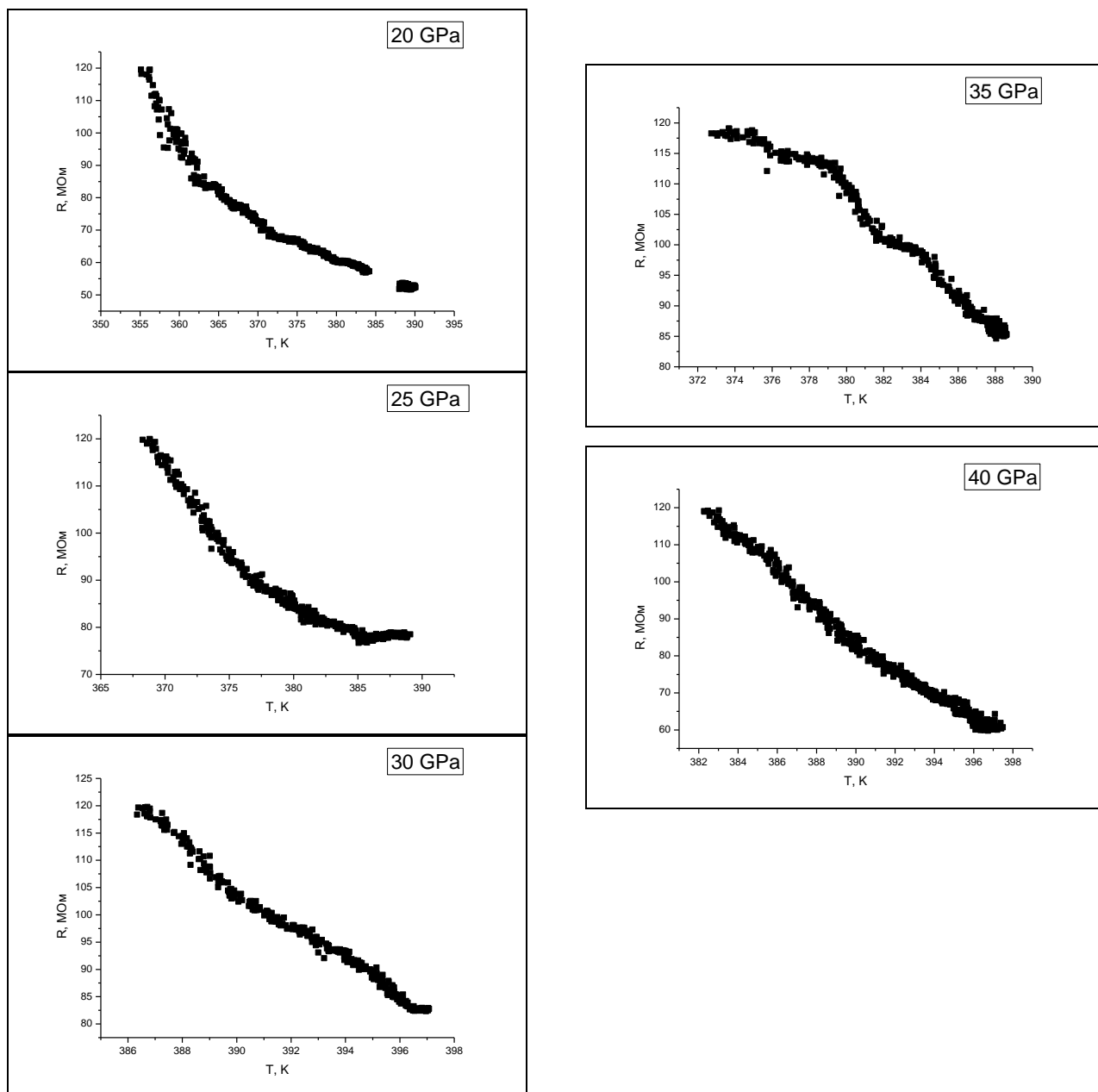


Рис. 3.3. Температурные зависимости сопротивления для образца гидроксида циркония, стабилизированного иттрием 8% в диапазоне давлений 20-50 ГПа при разгрузке

Из зависимостей логарифма сопротивления от обратной температуры, представленных на рис. 3.4, 3.5, 3.6 видно, что проводимость образцов определяется двумя активационными процессами.

При снижении давления проводимость образца гидроксида циркония стабилизированного иттрием на 8 % так же определяется двумя активационными механизмами.

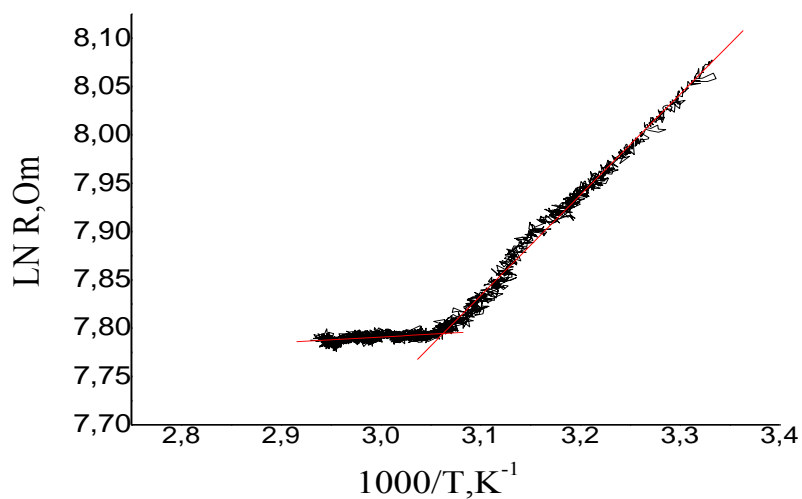


Рис. 3.4. Зависимость логарифма сопротивления от обратной температуры для не стабилизированного гидроксида циркония при давлении 30 ГПа

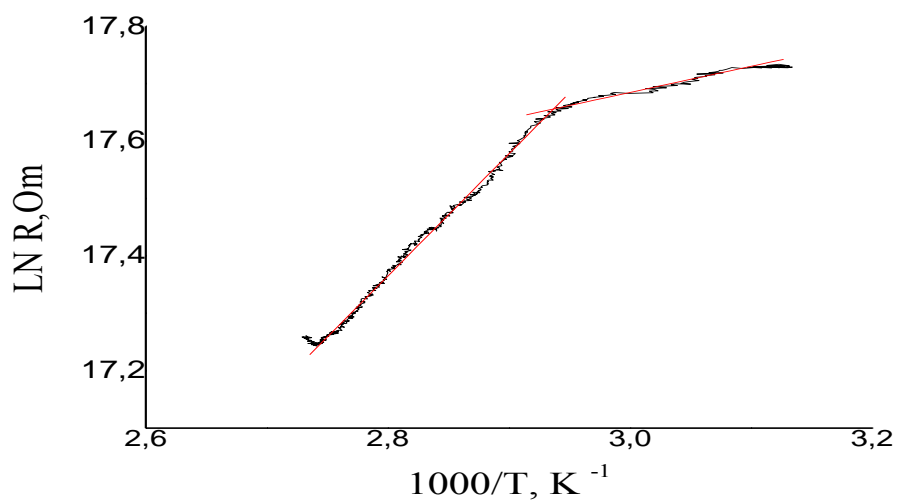


Рис. 3.5. Зависимость логарифма сопротивления от обратной температуры для гидроксида циркония, стабилизированного иттрием на 8 % при давлении 20 ГПа, при нагрузке

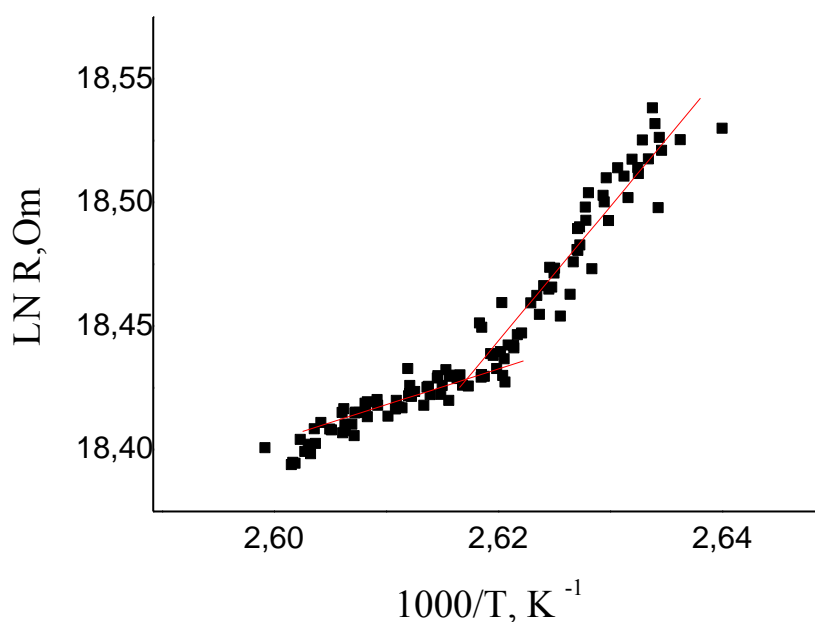


Рис. 3.6. Зависимость логарифма сопротивления от обратной температуры для гидроксида циркония, стабилизированного иттрием на 8 % при давлении 35 ГПа, при разгрузке

На рис. 3.7 представлена барическая зависимость энергии активации E_a и параметра R_0 для не стабилизированного образца гидроксида циркония, рассчитанные из зависимостей $\ln R = f(1000/T)$.

Как видно из графиков барических зависимостей энергии активации E_a , представленных на рис. 3.7 при повышении давления в высокотемпературном интервале ($T > 320$ К) энергия активации растет в интервале давлений 35-41 ГПа от 0,05 эВ до 0,17 эВ и затем уменьшается с ростом давления до 0,01 эВ.

При давлении 40 ГПа наблюдается максимум. В низкотемпературном интервале ($T < 320$ К) энергия активации не имеет ярко выраженного максимума. Энергия активации незначительно растет в интервале давлений от 30 ГПа до 45 ГПа, а затем плавно уменьшается с ростом давления до 0,01 эВ. Абсолютные значения энергии активации для $T < 320$ К превышают значения для $T > 320$ К в среднем на 0,04 эВ.

Описанные эффекты свидетельствуют о том, что в нестабилизированном гидроксиде циркония в интервале давлений 35-47 ГПа наблюдается аномальное поведение электрических характеристик.

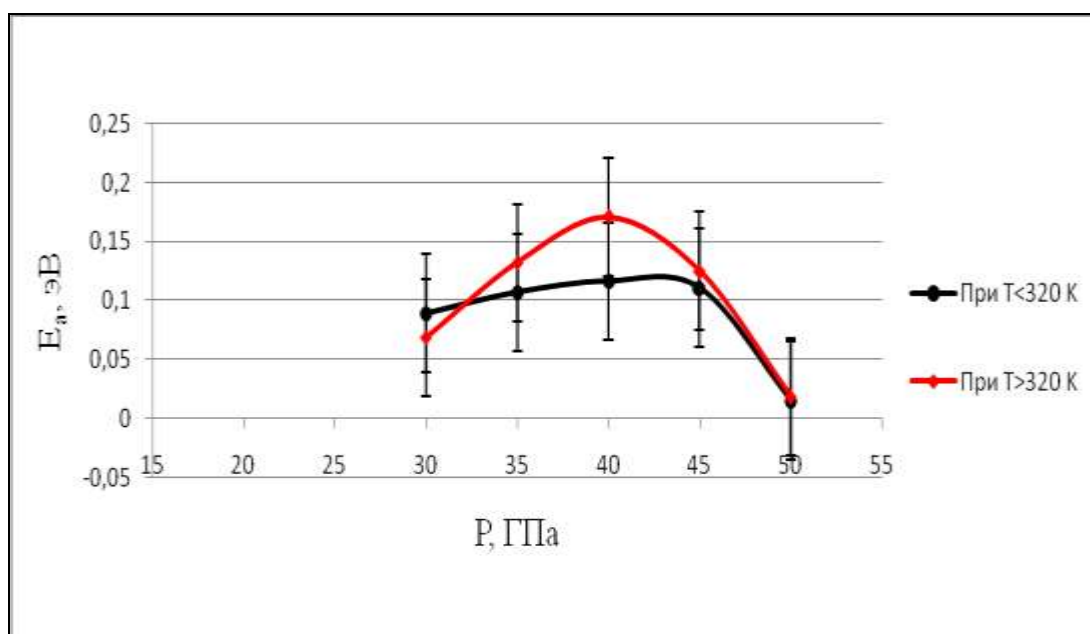
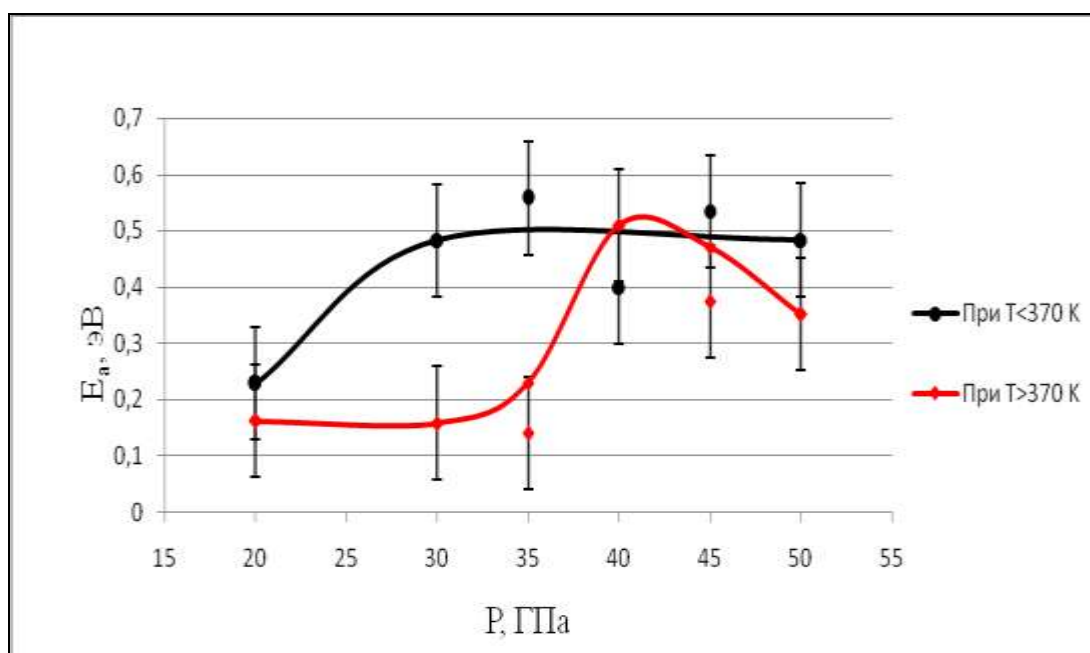


Рис. 3.7. Барические зависимости энергии активации E_a и параметра R_0 для нестабилизированного образца гидроксида циркония

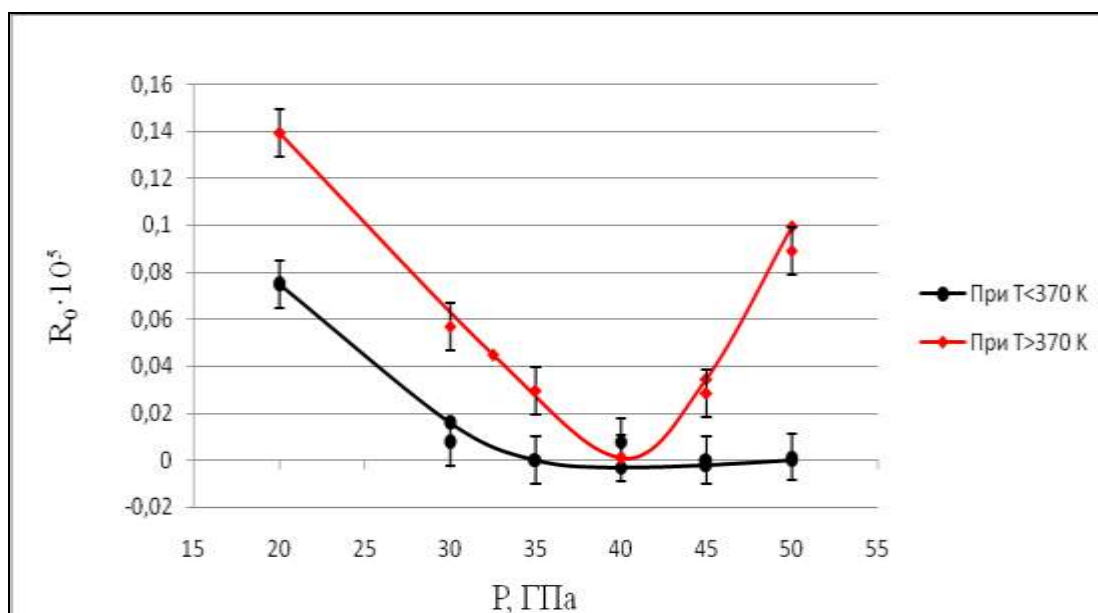
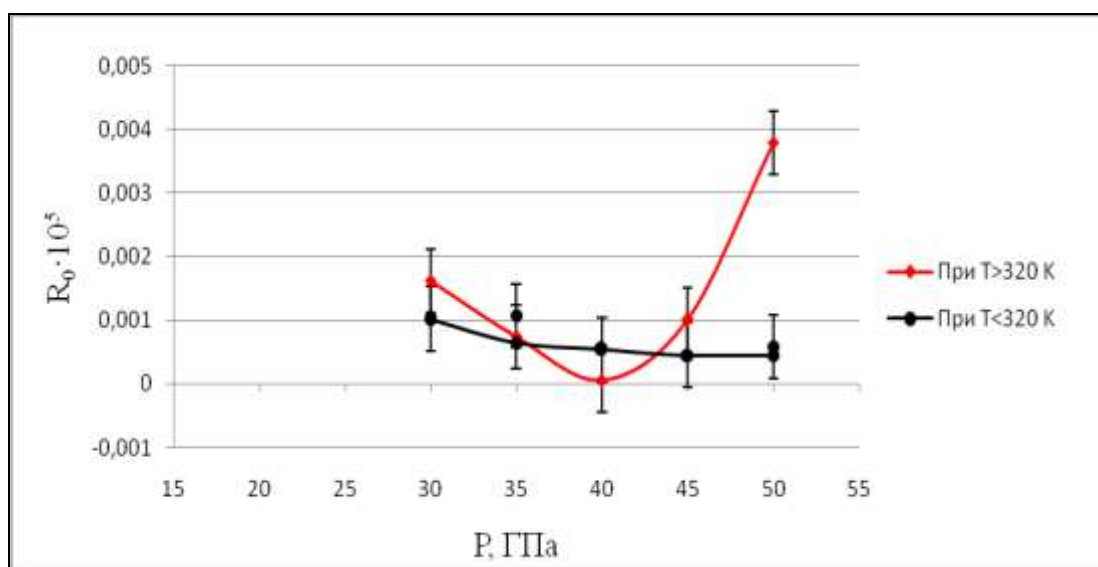


Рис. 3.8. Барические зависимости энергии активации E_a и параметра R_0 для образца гидроксида циркония, стабилизированного иттрием на 8 %, при нагрузке

Из графика, представленного на рис. 3.8 видно, что при повышении давления до 30 ГПа и температуре выше 370 К энергия активации возрастает до значения 0,5 эВ. Для температур ниже 370 К при значении давлений 30-50 К значения энергии активации меняются не значительно (от 0,44 до 0,50 эВ).

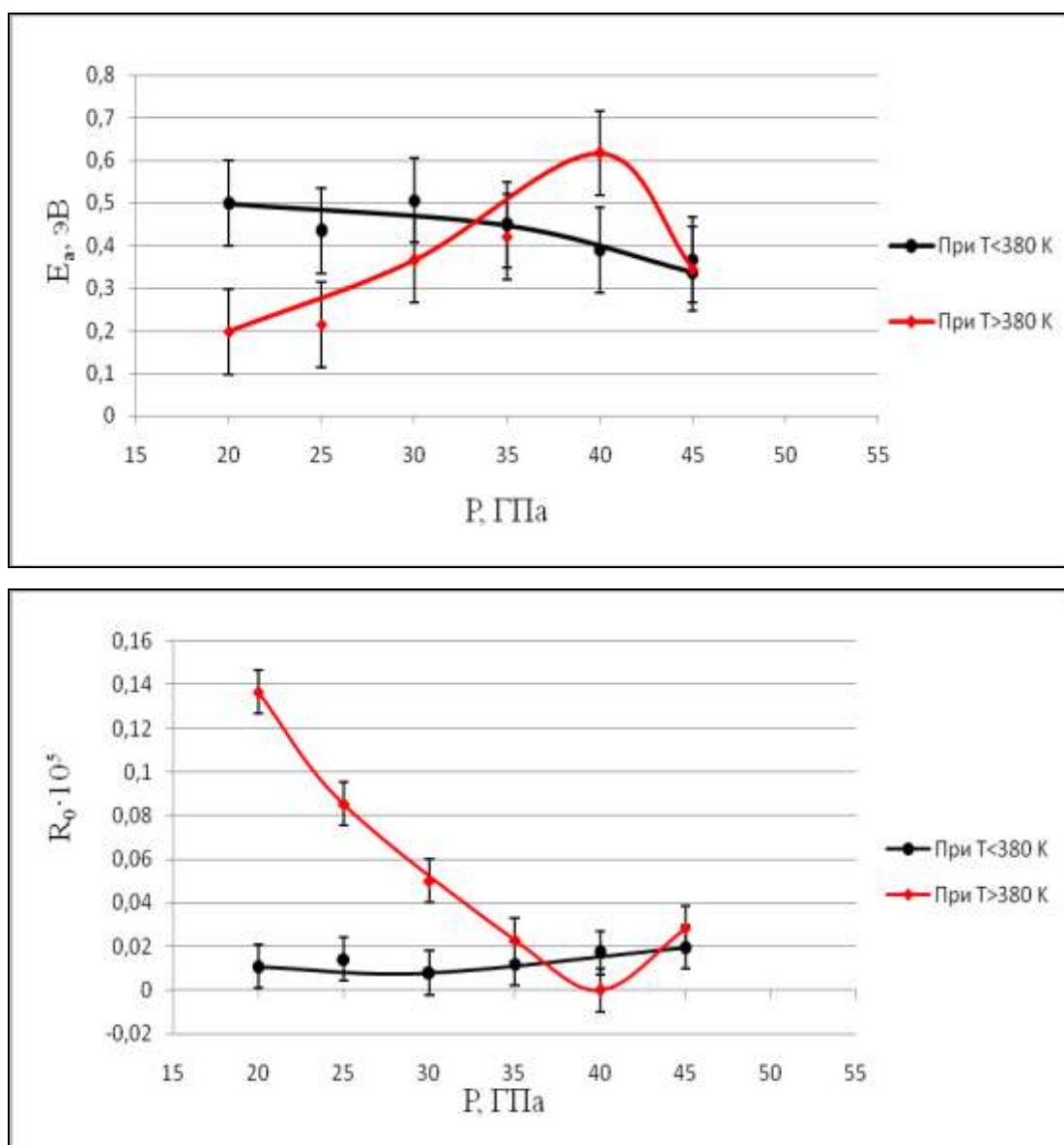


Рис. 3.9. Барические зависимости энергии активации E_a и параметра R_0 для образца гидроксида циркония, стабилизированного иттрием на 8 %, при разгрузке

Барические зависимости энергии активации E_a для образца гидроксида циркония стабилизированного иттрием на 8% при понижении давления представлены на рис 3.9. Для низкотемпературного интервала $T < 380$ К с повышением давления энергия активации уменьшается до 0,35 эВ. Для высокотемпературного интервала $T > 380$ К численные значения энергии активации изменяются от 0,20 эВ до 0,61 эВ. При давлении в области 40 ГПа

значение энергии активации возрастает, а затем убывает до 0,35 эВ, наблюдается максимум.

Особенности поведения энергии активации и параметра R_0 , характеризующегося подвижностью и концентрацией носителей зарядов, дают возможность подтвердить существование фазового перехода в гидроксиде циркония при давлениях 40 ГПа и уточнить величину давления перехода.

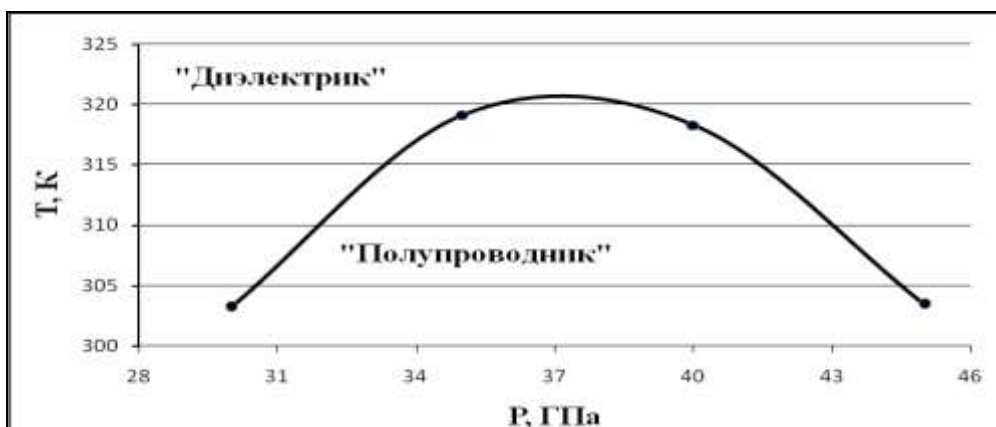


Рис. 3.10. Фрагмент фазовой диаграммы для образца гидроксиде циркония

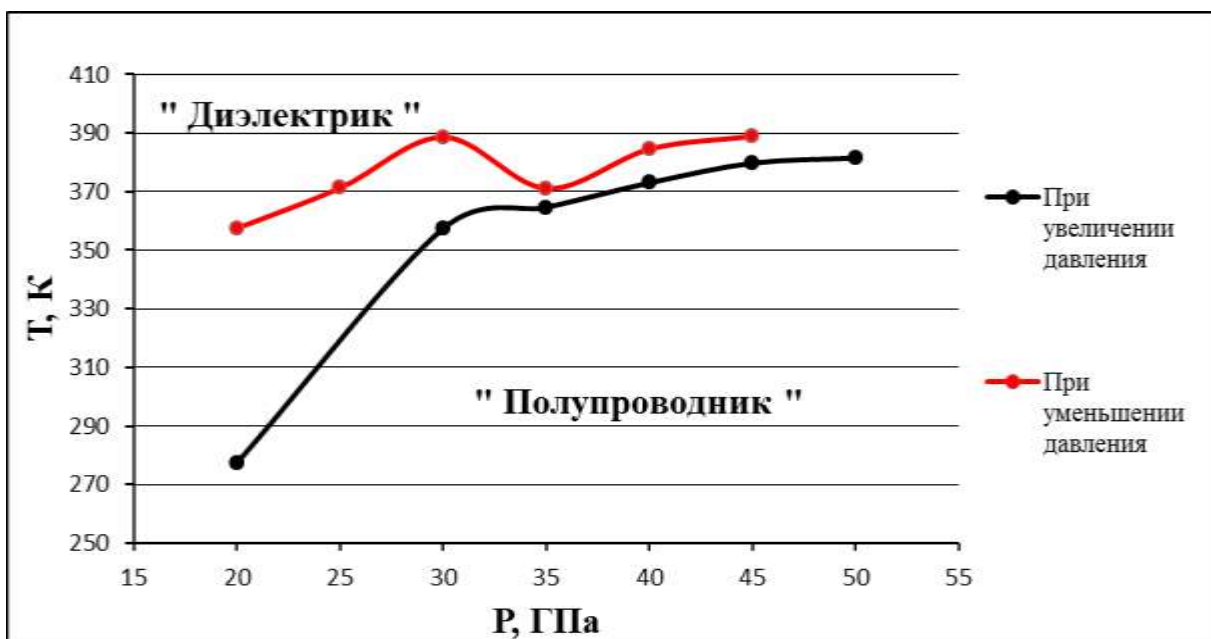


Рис. 3.11. Фрагмент фазовой диаграммы для образца гидроксиде циркония, стабилизированного иттрием 8%

В результате работы исследовано влияние высоких давлений и температуры на проводимость гидроксида циркония с различной степенью стабилизирующих добавок.

Анализ полученных результатов позволил построить фазовую диаграмму в координатах P-T, демонстрирующую области с различной проводимостью. Можно отметить, что с ростом давления температура перехода в проводящее состояние увеличивается.

На барических зависимостях энергии активации и параметра R0, полученных для всех образцов, обнаружены максимумы в высокотемпературном интервале при давлениях 40 ГПа. Это свидетельствует об изменениях электрофизических характеристик исследуемых образцов при данном давлении.

3.2. Подготовка статей и докладов на конференциях

По материалам проведенных исследований в этом году опубликовано и отправлено в печать 3 работы, результаты доложены на 6 международных и Всероссийских конференциях и симпозиумах. Сделано, в том числе, аспирантами и студентами, 11 устных и стендовых докладов на XI Всероссийской молодёжной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-11), 15 - 19 ноября 2010 г., г. Екатеринбург - п.В.Сысерть, XXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Elbrus, 1-6 March, 2011, Первом междисциплинарном, международном симпозиуме "Свойства веществ при высоких давлениях и температурах. Физика, геология, механика, химия" (PSHP&T-2011), 13-17 июня 2011 г, Ростов-на-Дону - п. Лоо, Международном семинаре МНТ-XI «Структурные основы модифицирования материалов», 14 – 18 июня 2011 г, Обнинский институт атомной энергетики Национального Исследовательского Ядерного

Университета (ИАТЭ НИЯУ МИФИ), 49 ENPRG Conference, Венгрия, Будапешт, 28 августа - 2 сентября 2011

По доложенным на международных конференциях материалам, в соответствии с решением программных комитетов о рекомендации к публикации, будет опубликована 1 статья (с ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы) в международных журналах и журналах, определенных ВАК.

3.3 Включение результатов НИР в читаемые курсы лекций

Результаты НИР включены в читаемые курсы лекций «Физика наноструктур», «Новые функциональные материалы», «Конструкционное материаловедение», «Основы технологии материалов».

3.4 Привлечение школьников и студентов младших курсов к НИР с целью закрепления молодежи в науке

По разработанным в рамках проекта темам выполнены и защищены курсовые и дипломные работы и проекты, магистерские диссертации, определены направления работ магистрантов и аспирантов, принимающих участие в выполнении проекта, ведется подготовка к защите кандидатской диссертации.

4. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований

4.1. Методы, применяемые для исследования новых явлений, механизмов и закономерностей

Для создания материалов, отличающихся высокой прочностью, сверхпластичностью, уникальными электрическими и другими свойствами, исходным сырьем служат оксиды некоторых элементов четвертой группы. Ультрадисперсный диоксид циркония относится к практически важным материалам, на основе которого можно создать топливные элементы, использовать в опто и нано-электронике и т.д.

Исследование влияния размеров исходного порошка диоксида циркония на свойства компактированного материала, выявлением областей структурной стабильности, уточнение фазовой диаграммы является актуальной задачей для изучения динамики протекания процессов при высоких давлениях.

Фазовые переходы и примесная стабилизация диоксида циркония являются предметом многих экспериментальных и теоретических исследований. Этот материал кристаллизуется в разных структурах, одной из наиболее важных для практического применения в качестве сверхпроводящих керамик является стабилизированная кубическая фаза.

Стабилизация диоксида циркония примесями, имеющими степень ионизации ниже, чем у Zr, приводит к возникновению соответствующего количества кислородных вакансий. В результате стабилизированный диоксид циркония проводит электрический ток при высоких температурах [65].

Структура и химические свойства диоксида циркония в значительной мере зависят от того, каким способом он получен. Диоксид циркония, образующийся при прокаливании некоторых термически нестойких солей циркония, нерастворим в воде. Слабо прокаленный ZrO_2 хорошо растворяется в кислотах, но сильно прокаленный, он становится нерастворим в минеральных кислотах, исключая плавиковую. Сильно нагретый ZrO_2

излучает свет настолько интенсивно, что его можно применять в осветительной технике [67].

Расчеты показали [70], что в нелегированном ZrO_2 в кубической фазе энергия миграции кислородной вакансии равна 1,5 эВ. По оценкам энергия удаления атома кислорода из кристалла равна примерно 7 эВ, что является чрезвычайно большой величиной для термических процессов. Именно поэтому чистый диоксид циркония не является проводником.

Диоксид циркония стабилизированный иттрием YSZ - прозрачный ионный проводник с кубической структурой флюорита. Добавка трехвалентных атомов иттрия в диоксид циркония создает вакансии кислорода в кристаллической структуре, в результате этого возникает высокая проводимость по ионам кислорода.

Имеется множество противоречивых результатов, касающихся кристаллических структур и областей стабильности ZrO_2 при высоких давлениях. Разногласия в результатах, в первую очередь, могут быть связаны со сложностью проведения экспериментов в этих условиях.

На свойства диоксида циркония существенное влияние оказывают внутренние механические напряжения. Стабилизация структуры введением оксидов переходных металлов ведет к искажению структуры диоксида циркония. С этим же, вероятно связано замедление структурных превращений, обнаруженных при высоких температурах. Известно, что в ZrO_2 на фазовый состав существенное влияние оказывает предыстория образца, и возможно одновременно существование разных фаз. [66].

Обзор литературных данных по физическим свойствам ZrO_2 показывает, что этот материал в силу практической значимости хорошо исследован при нормальном давлении в широком интервале температур. Выявлены области устойчивости кристаллических структур, разработаны методы стабилизации структур, предпочтительных с точки зрения тех или иных применений.

Показано, что при стабилизации диоксида циркония примесями с более низкой степенью ионизации чем у Zr, в изменении электронной структуры главную роль играют кислородные вакансии.

В то же время, свойства ZrO_2 при высоких давлениях недостаточно изучены. Имеющиеся сведения о фазах высокого давления носят приближенный характер, фазовая P-T диаграмма требует уточнения. На данный момент имеется множество противоречивых результатов, касающихся кристаллических структур и областей стабильности ZrO_2 при высоких давлениях.

Кроме того, если при высоких температурах динамика фазовых переходов достаточно исследована, то в условиях высоких давлений и низких температур эти вопросы практически не изучены.

Исследование электрофизических свойств ZrO_2 с разными стабилизирующими добавками необходимо для выявления фазовых границ в широкой области давлений и температур, при которых данные материалы применяются.

Развитие современного материаловедения показывает, что изменение размеров кристаллитов исходного материала ведет к существенному изменению свойств изделий из него. Это связано с возрастанием вклада поверхности составных частей в свойства макрообъекта.

Изменение размеров кристаллитов исходного материала ведет к значительному изменению свойств изделий, модификации физических свойств порошков. Экспериментальные данные по влиянию размеров зерна на фазовые переходы при высоких давлениях свидетельствуют о зависимости давления перехода от размеров кристаллитов. Это связано, вероятно, с возрастающим при уменьшении размера частиц вкладом поверхностной энергии межкристаллитных границ в полную энергию кристалла. Имеются данные, свидетельствующие, что уменьшение размера кристаллитов может привести как к росту, так и снижению давления перехода при высоких

давлениях. При уменьшении размеров кристаллитов зависимость поверхностной энергии от размеров становится существенной.

Для создания высоких давлений в малом объеме широко применяются камеры, состоящие из двух пуансонов. Один из пуансонов плоский, а другой может иметь различную конфигурацию. Известны камеры, в которых этот пуансон является плоскостью, сферой, закругленным конусом и т.п.

Устройство камер высокого давления с наковальнями основано на следующем принципиальном положении: предельное значение интенсивности нагрузки, приложенной к поверхности любого тела, вызывающей разрушение этого тела, возрастает при уменьшении размеров площади, на которой распределена нагрузка.

Другое основное положение, с учетом которого возможно получение с помощью наковален максимально высоких давлений – это действие принципа «массивной поддержки», который заключается в том, что при нагружении наковален поддержка их наиболее напряженной части создается самим материалом наковальни, примыкающим к этой области. В случае наковален «закругленный конус - плоскость» тупой угол конуса наковальни обеспечивает массивную поддержку, делая возможным получение высоких давлений [31].

Преимущество наковален «закругленный конус - плоскость» по сравнению с плоскими заключается в том, отсутствие острых ребер в рабочей области наковален очень важно, поскольку эксперимент показал, что чаще всего наковальни разрушаются вблизи границы рабочей площадки, т.е. вблизи ребер.

В камерах высоких давлений величина максимального давления определяется прочностными характеристиками материала наковальни. В 1969 г. в ИФВД был синтезирован алмаз «карбонадо» [32]. Существенным достоинством камеры высокого давления из искусственных алмазов «карбонадо» является то, что они хорошо проводят электрический ток.

Последнее связано с тем, что эти алмазы представляют собой поликристаллические образования, состоящие из прочно связанных между собой поликристаллических зерен алмаза.

Между этими зернами располагаются проводящие включения, обеспечивающие проводимость материала. Наличие проводящих включений в поликристаллическом «карбонадо» позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в КВД, без дополнительных электрических выводов. В то же время существенным недостатком камер из поликристаллических искусственных алмазов «карбонадо» является отсутствие возможности определения давления по сдвигу R – линии люминесценции рубина.

КВД типа «закругленный конус - плоскость» можно оценить давление по формуле $P = F/S$, где F – сила, действующая на образец, а S – площадь, к которой приложена сила. Площадь определяют по отпечатку, оставленному конусом на пленке, нанесенной на плоскую наковальню.

Следует отметить, что только контактные эксперименты позволяют определить среднее давление непосредственно, т.е. по отношению F/S . Во всех других случаях величина давления определяется по вторичным физическим явлениям: изменению параметров решетки, сопротивлению и т.д.

Если форма конической наковальни описывается с достаточной точностью поверхностью второго порядка, то в случае контакта между плоской поверхностью и параболоидом вращения имеем:

$$P(r) = \frac{3}{2}P \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \quad (4.1)$$

$$P = \frac{F}{\pi a^2} = \frac{F^{1/3}}{\pi D^{2/3} R^{2/3}} \quad (4.2)$$

$$D = \frac{3(1-\sigma^2)}{2E}, \quad (4.3)$$

где $P(r)$ – давление в точке r ; F – приложенная сила; P – среднее давление; σ – коэффициент Пуассона; a – радиус проекции поверхности контакта на плоскость, нормальной к приложенной силе, R – радиус кривизны конической наковальни в точке $r = 0$. Для алмаза $E = 9 \cdot 10^6$ кг/см², $\sigma = 0,2$.

Оценка погрешности величины давления показывает, что при реальных погрешностях экспериментальных величин, не превышающих обычно 10% , итоговая погрешность определения давления оказывается также не более 10% и незначительно уменьшается при росте давления.

На рис. 4.1 приведена диаграмма, иллюстрирующая связь между давлениями переходов, полученными в предшествующих исследованиях, и давлениями переходов, рассчитанными из экспериментальных параметров.

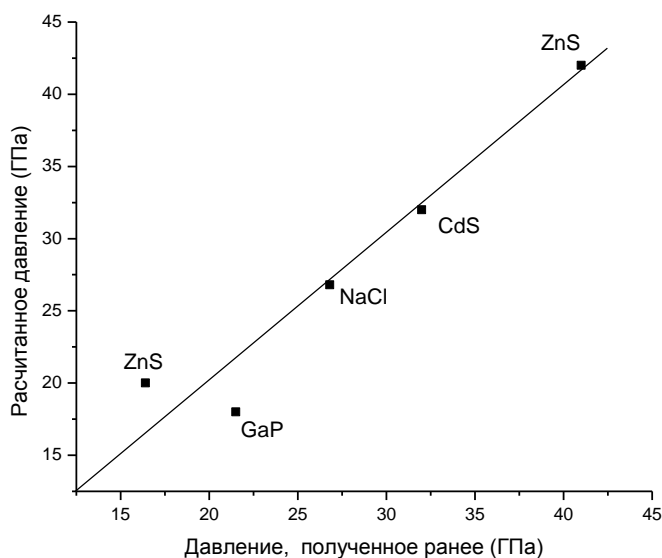


Рис. 4.1. Диаграмма, иллюстрирующая связь между давлениями перехода, рассчитанными по модели и давлениями переходов, полученными при предшествующих экспериментальных исследованиях [31]

Данные свидетельствуют о согласованности результатов, получаемых в КВД с наковальнями типа «закругленный конус-плоскость», с результатами

исследований в камерах другого типа при использовании для оценки величины давления решения осесимметричной контактной задачи о внедрении абсолютно жесткого сферического индентора в двухслойное основание, состоящее из тонкого упругого слоя и упругого бесконечного полупространства [31].

Погрешность оценки давления лежит в пределах 10% и определяется погрешностями определения как геометрических характеристик камеры высокого давления и образца, так и использованием для расчета давлений в большинстве соединений значений упругих коэффициентов, измеренных при нормальном давлении.

Схема экспериментальной установки.

При изготовлении наковален (рис. 4.2) синтетические алмазы (1) запрессовывают в обоймы из бронзы (2) и затем эту сборку подвергают механической обработке. Электрические выводы (4) от наковален припаяны к обоймам. Обоймы с алмазными наковальнями помещены в стаканы из изолирующего материала (3) (текстолит), обеспечивающие электрическую изоляцию наковален от металлических частей камеры высокого давления. Центровку наковален относительно оси обеспечивают вкладыши (5) и цилиндр (6). Вкладыши и цилиндры изготавливаются из одного куска бронзы, что обеспечивает им одинаковый коэффициент термического расширения и тем самым исключает возможность заклинивания или люфта при изменении температуры.

С помощью винта сжимают пружину, которая передаёт усилие на шток (на рисунке не показан). На противоположном конце штока закреплена верхняя наковальня. Нижняя наковальня удерживается гайкой (7), которая наворачивается на торец цилиндра.

Для нагружения камеры высокого давления использовали низкотемпературный пресс, обеспечивающий возможность изменения давления при любой температуре образца в интервале 4,2 - 400 К.

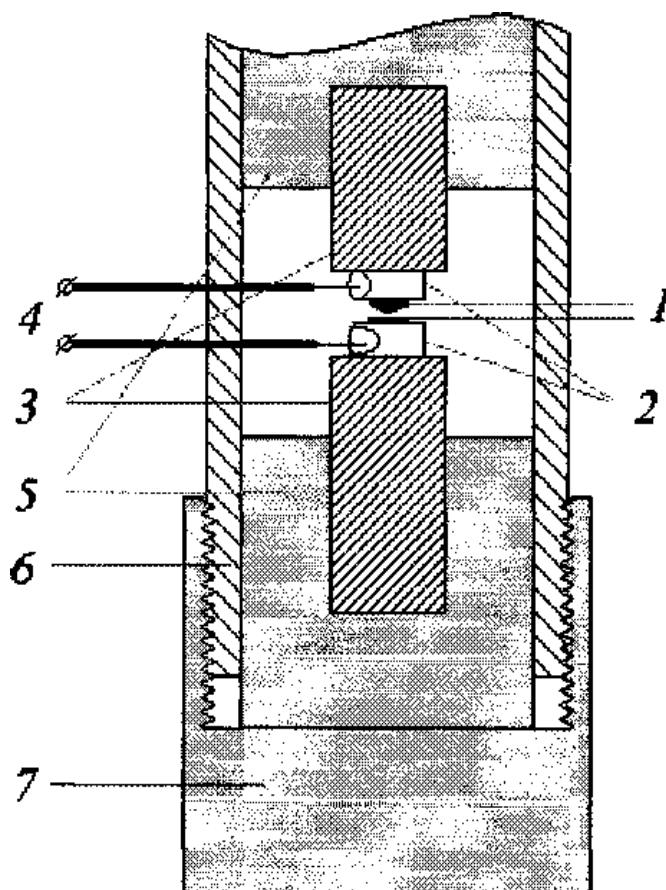


Рис. 4.2. Камера высокого давления

Схема низкотемпературного пресса приведена на рис 4.3. С помощью винта (1) сжимают пружину динамометра (2) и пружину (3), передающие усилие на шток (6), введенный в криостат через герметическое уплотнение (4).

На противоположном конце штока закреплена верхняя наковальня. Нижняя наковальня закреплена на платформе (10). Центровку штока (6) относительно оси с КВД обеспечивают направляющие (7), в которые для уменьшения трения вставлены фторопластовые втулки. Платформа (10) с размещенной на ней нижней наковальней закреплена на трех силовых направляющих (8) с помощью винтов. Шток (6) и направляющие (8) изготовлены из тонкостенных (толщина стенки 0,1 мм) трубок из нержавеющей стали диаметром 6 мм, одновременно служащими для вывода испарившегося хладагента из криостата (5). Это позволяет заметно понизить теплопритоки в криостат по силовым элементам конструкции.

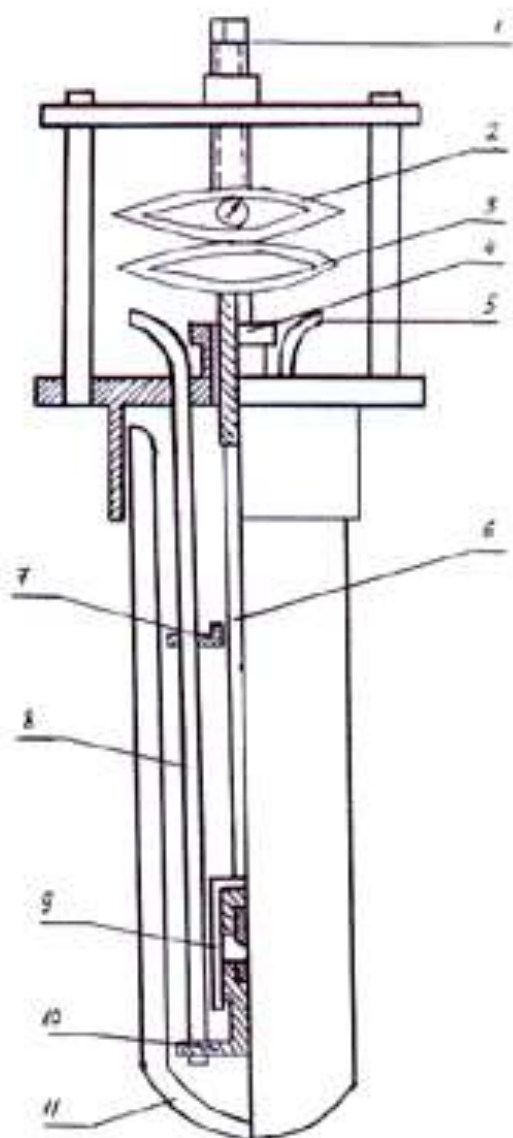


Рис. 4.3. Схема низкотемпературного пресса

Длина направляющих 500 мм. Пресс с КВД помещен в сосуд Дюара (11), куда по переливному сифону заливали криогенный хладагент (жидкий азот). Усилие, передаваемое на КВД, измеряли с помощью динамометра ДОСМЗ-0.2 (2) (максимальная нагрузка 2 кН, погрешность измерения усилия не более 1%). Пружина (3) служила для компенсации температурного расширения силовых элементов пресса (в первую очередь - направляющих (8) и штока (6)).

Через образец, зажатый между наковальнями, пропускали постоянный электрический ток, величину которого можно изменять в пределах от 0,1 мкА до 10 мкА с помощью устройств регулирования стабилизированного источника питания и прецизионных делителей напряжения.

Падение напряжения на образце и на включенном последовательно с ним образцовом сопротивлении измеряли вольтметрами Щ300. Для исключения возможности электрического пробоя образца (толщина которого в зависимости от материала составляет 10 - 30 мкм) транспортный ток выбирали таким, чтобы электрическое поле в образце было достаточно мало.

Температуру КВД, а вместе с ней и образца измеряли с помощью термопары медь-константан. Термоэдс измеряли вольтметром Щ300.

Регистрацию результатов измерений проводили с помощью ЭВМ.

Относительная систематическая погрешность измерения сопротивления не превышает 1%.

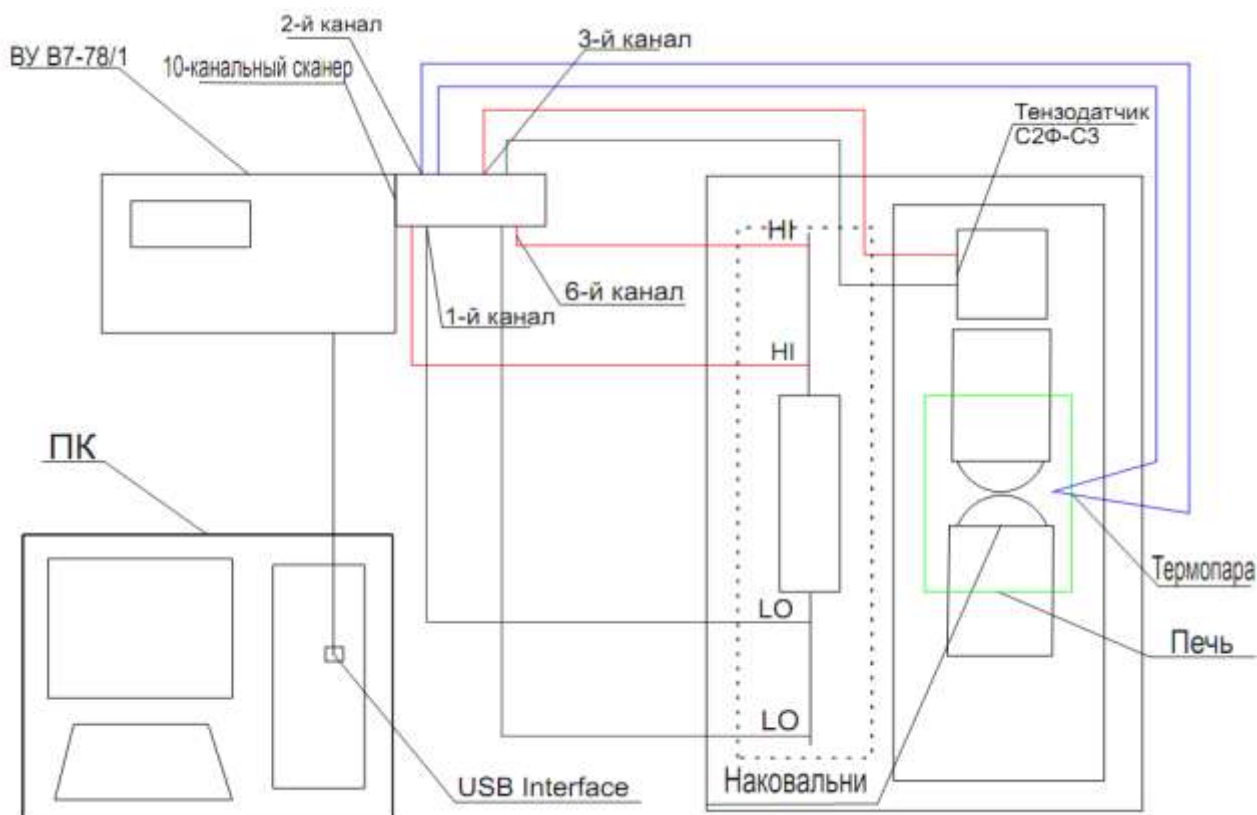


Рис. 4.4. Схема экспериментальной установки

Используется измерительная система состоящая из персонального компьютера и ВУ(Вольтметр универсальный) В7-78/1, соединённых по средствам USB интерфейса. На ПК установлен драйвер и ПО позволяющее снимать данные с ВУ. В ВУ используется (дополнительно вставлен) 10-канальный сканер.

Устройство ВУ поканально опрашивает необходимые каналы данного сканера.Используется 4-контактный метод измерения сопротивления.(1-й и 6-й каналы), также через сканер подключены термopара и тензодатчик (2-й и 3-й каналы). Наковальни помещаются в печь.

Применение импедансной диэлектрической спектроскопии для исследования проводимости гетерогенных систем

При формировании проводящих состояний в галогенидах щелочных металлов возникают метастабильные состояния, т.е. в определенной области давлений существует смесь фаз высокого и низкого давлений. До конца не ясно, каким образом происходит переход из состояния с полупроводниковым характером проводимости в состояние с положительным температурным коэффициентом сопротивления.

Для исследования сложных неоднородных систем можно эффективно использовать импедансную диэлектрическую спектроскопию.

Импедансная диэлектрическая спектроскопия - это метод исследования частотной зависимости полного электросопротивления объекта, основанный на анализе отклика системы после наложения на нее возмущающего электрического сигнала. При этом подразумевается, что амплитуда накладываемого сигнала мала, и нелинейностью вольтамперной кривой исследуемой ячейки можно пренебречь.

Кроме того, при исследовании превращений при сверхвысоких давлениях интересно с помощью электрических измерений попытаться получить данные о динамике переходов, соотношении фаз, развитии межфазных границ и т.п. В ряде случаев удастся разделить вклады

сопротивления границ зерен и сопротивления объема зерен поликристалла в полное электросопротивление образца.

Ниже описаны основные принципы анализа сигнала в диэлектрической импедансной спектроскопии и приведены данные об использованной нами экспериментальной установке.

Основные концепции метода импедансной спектроскопии

Пусть переменное напряжение $U = U_0 \exp(j\omega t)$ наложено на образец с электродами. Тогда через образец будет протекать электрический ток $I = I_0 \exp(j\omega t + \varphi)$, где φ - сдвиг фаз между током и напряжением. Полное комплексное сопротивление (импеданс) Z ячейки определяется в соответствии с обобщенным законом Ома следующим образом:

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j\omega t + \varphi)} = \frac{U_0}{I_0} \exp(-j\varphi) = Z \cos \varphi - jZ \sin \varphi = Z' - jZ''. \quad (1)$$

Здесь Z' и Z'' активная и реактивная составляющие импеданса.

Графическая зависимость $Z(\omega)$ в координатах Z', Z'' (координаты Найквиста) называется годографом импеданса, или его спектром. Анализ этого спектра позволяет представить образец с электродами (ячейку) в виде эквивалентной цепи переменного тока.

В этом случае анализируется соответствие вида годографа изучаемой ячейки годографу определенной комбинации простейших электрических элементов – сопротивления, емкости, индуктивности и т.п. Каждый компонент цепи характеризует тот или иной физический компонент ячейки. Поэтому анализ годографа импеданса позволяет выделить контактные явления, вклад в импеданс межфазных границ, разных фаз, присутствующих в сложной системе.

Основные структурные элементы импедансных моделей

Сопротивление

Для активного сопротивления $Z_R(j\omega) = R$, т.е. импеданс сопротивления имеет только вещественную (активную) составляющую, которая частотно независима

$$Z'_R = R, Z''_R = 0$$

В плоскости Z', Z'' сопротивление R представлено точкой при любой частоте ω . На рисунке 4.5 показана импедансная диаграмма сопротивления.

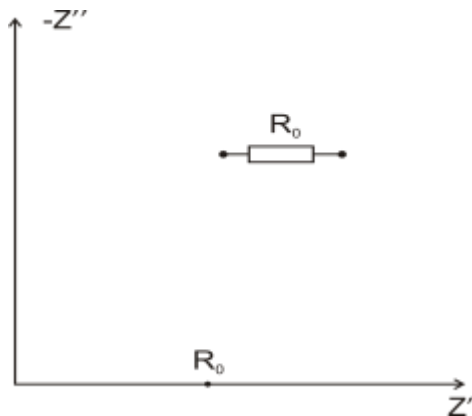


Рис.4.5. Импедансная диаграмма для чисто активного сопротивления.

Физический смысл элемента состоит в моделировании пропорциональной зависимости между параметрами состояния - током и напряжением. В частотной области элемент отражает также и отсутствие сдвига фаз между этими двумя параметрами.

Емкость

Для емкостного элемента C

$$Z_C(j\omega) = \frac{1}{j\omega C} = -j(\omega C)^{-1}. \quad (2)$$

Как видно, емкость имеет чисто реактивный импеданс, зависящий от частоты ω . С увеличением частоты импеданс емкости пропорционально уменьшается.

Физический смысл емкостного элемента следует из соотношения (3) и состоит в том, что напряжение на элементе пропорционально накопленному в нем заряду, т.е. элемент моделирует накопление зарядов в системе.

$$U_C(t) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t I dt + U_C(t_0), \quad (3)$$

На комплексной плоскости Z', Z'' импеданс емкости Z_C изображается прямой, совпадающей с осью Z'' (рис.4.6).

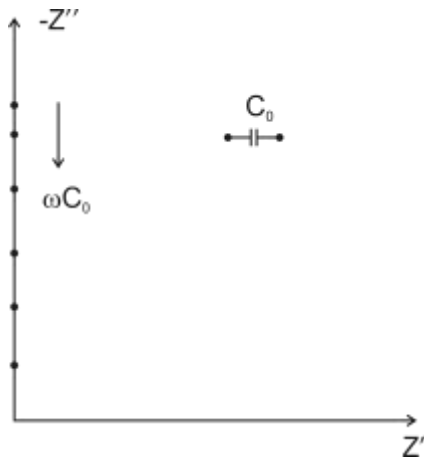


Рис.4.6. Импедансная диаграмма емкостного элемента.

Индуктивность

Индуктивность L связывает ток и напряжение:

$$U_L = L \frac{dI(t)}{dt}. \quad (4)$$

Напряжение на элементе L пропорционально производной тока. Для импеданса индуктивности имеем:

$$Z_L(j\omega) = j\omega L. \quad (5)$$

Импеданс Z_L положителен для положительных значений индуктивности L , и характеризует отставание тока от напряжения на $\frac{\pi}{2}$ (рис.4.7). При этом с увеличением частоты Z_L пропорционально увеличивается.

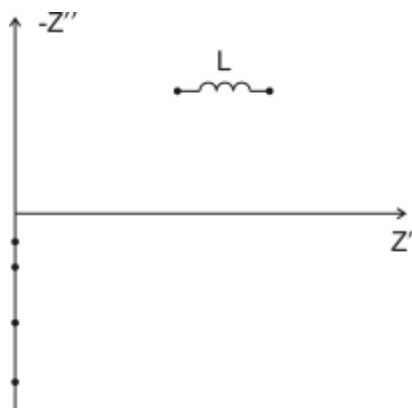


Рис.4.7. Импедансная диаграмма индуктивного элемента Z_L

В импедансном анализе этот элемент позволяет выделить вклады самоиндукции проводов, выводов ячейки, и собственной индуктивности исследуемого объекта.

Диффузионный импеданс

При изучении процессов, протекающих на границе, часто имеет место ситуация, когда перенос заряда определяется диффузией частиц к межфазной границе. В этом случае вводится новый элемент электрической цепи – элемент Варбурга:

$$Z_w(j\omega) = W\omega^{-\frac{1}{2}}(1-j), \quad (6)$$

где W -постоянная Варбурга, зависящая от концентрации частиц и коэффициента диффузии. Этот импеданс имеет вещественную и мнимую составляющие, которые равны между собой. Из (6) видно, что несмотря на частотную зависимость его составляющих $Z_w' = Z_w'' = W(\omega)^{-\frac{1}{2}}$, тангенс фазового угла не зависит от частоты: $\operatorname{tg} \delta = \frac{Z_w'}{Z_w''} = 1$ и $\delta = \frac{\pi}{4} = 45^\circ$.

Годограф импеданса Варбурга представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат под углом наклона в 45° (рис.4.8).

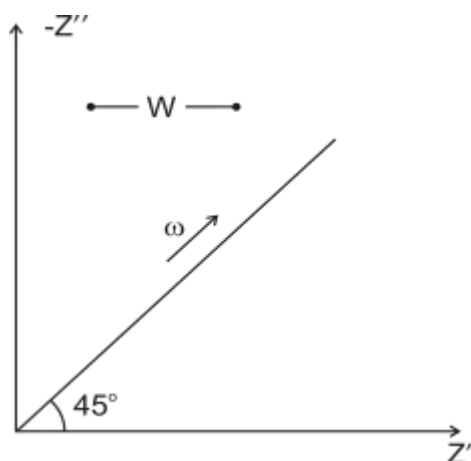


Рис.4.8. Годограф импеданса элемента Варбурга.

Элемент постоянной фазы

Элемент постоянной фазы (CPE – constant phase element) является обобщенным и универсальным средством для моделирования импеданса сложных систем [3]. Его используют при описании процессов, связанных с преодолением энергетического барьера при переносе заряда и массы через границы со сложной структурой. Для описания импеданса CPE используют соотношение

$$Z_{CPE} = A(j\omega)^{-n}, \quad (7)$$

где A - коэффициент пропорциональности, n - экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение.

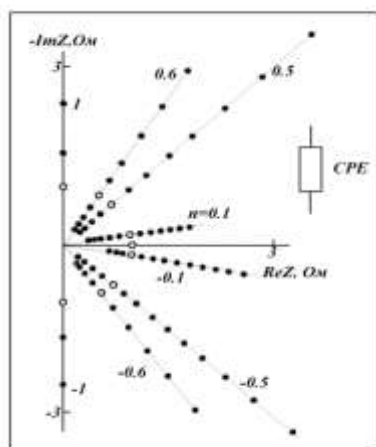


Рис.4.9. Импедансная диаграмма элемента постоянной фазы CPE.

Целые значения n соответствует классическим элементам: активному сопротивлению R ($n=0$), емкости C ($n=1$), и индуктивности L ($n=-1$). Для

$n=0,5$ СРЕ дает импеданс Варбурга. Для промежуточных значений n элемент постоянной фазы описывает различные типы ячейки с распределенными параметрами C , R , L и W (рис.4.9). Очевидно, что для $n=1-\varepsilon$, где $0 \leq \varepsilon \leq (0,1 \div 0,2)$ (область C) СРЕ дает импеданс чистого или распределенного емкостного элемента. Для $n=0,5 \pm \varepsilon$ (область W) СРЕ моделирует импеданс идеальной диффузии. Для $n=0 \pm \varepsilon$ (область R) СРЕ описывает импеданс чистого или распределенного (искаженного) резистивного элемента. Для $n=-1+\varepsilon$ (область L) СРЕ моделирует импеданс чистого или искаженного индуктивного элемента. Случаи отрицательных значений n можно связать с поведением диссипативного элемента, аккумулирующего индуктивную энергию.

Описание свойств гетерогенных систем с точки зрения эквивалентных электрических схем

Рассмотрим некоторые простейшие эквивалентные электрические схемы, их годографы импеданса и физическую интерпретацию элементов цепочек.

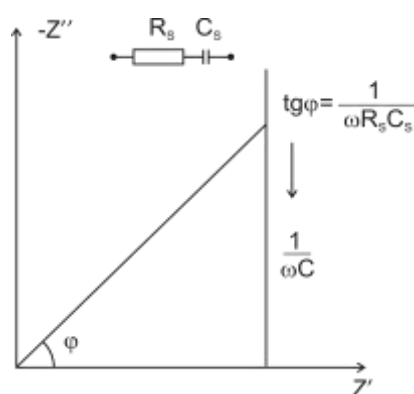


Рис.4.10. Нодограф импеданса для цепи из последовательно соединенных сопротивления и емкости.

Для последовательно соединенных сопротивления R_s и емкости C_s импеданс записывается в виде:

$$Z_s = R_s - j \frac{1}{\omega C_s}, \text{ где } Z'_s = R_s, \text{ и } Z''_s = \frac{1}{\omega C_s}. \quad (8)$$

Годограф импеданса представляет собой прямую линию.

Элементы схемы на рис.4.10. могут иметь простой физический смысл. Рассмотрим, например, ионный проводник, с одним сортом носителей (катионы или анионы). Сопротивление образца будет чисто омическим, если пренебречь геометрической (диэлектрической) емкостью $C_2 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}$, где ε - диэлектрическая проницаемость образца, имеющего площадь S и толщину d , ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума. При использовании блокирующих (необратимых) электродов с чисто металлической проводимостью (сопротивление электродов пренебрежимо мало) на межфазных границах электрод/ионный проводник возникает двойной электрический слой, который представляет по сути конденсатор. Емкость C_s является некоторой эффективной емкостью границы электрод/образец.

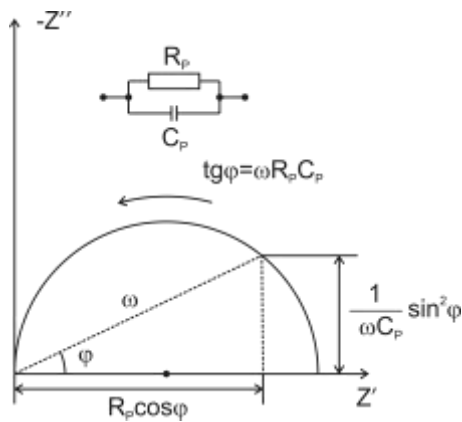


Рис.4.11. Годограф импеданса для цепи из параллельно соединенных сопротивления и емкости

Для параллельно соединенных сопротивления R_p и емкости C_p импеданс записывается в виде:

$$Z_p = \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} - j \frac{\omega R_p^2 C_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} \quad (9)$$

Для дальнейших расчетов удобно ввести безразмерную величину $\beta = \omega C_p R_p$.

Тогда (9) примет вид: $Z_p = Z_p' - jZ_p''$, где $Z_p' = \frac{R_p}{1+\beta^2}$ $Z_p'' = \frac{R_p\beta}{1+\beta^2}$ (10)

Исключим из (10) частоту, которая входит в параметр β :

$$\frac{Z_p''}{Z_p'} = \beta \quad (11)$$

Подставив (11) в одно из выражений (10), получим уравнение годографа импеданса схемы 2: $(Z_p' - R_p/2)^2 + (Z_p'')^2 = (R_p/2)^2$.

Это уравнение окружности с центром в точке с координатами $(R_p/2, 0)$ и радиусом $R_p/2$.

Схема на рис.4.12. описывает реальный диэлектрик с утечкой, т.е. C_p представляет геометрическую емкость диэлектрика, а R_p - сопротивление «утечки».

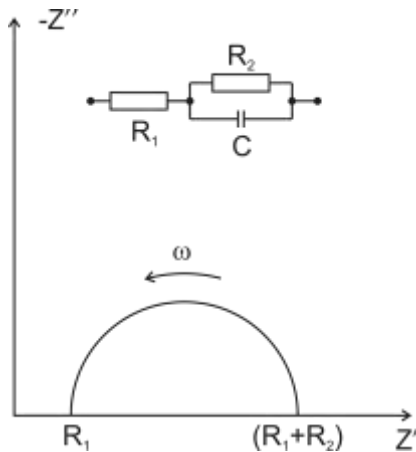


Рис.4.12. Эквивалентная схема и годограф ее импеданса.

Импеданс схемы (рис.2.8) можно представить в виде

$$Z = R_1 + 1/(1/R_2 + j\omega C), \quad Z' = R_1 + R_2/(1 + \omega^2 C^2 R^2), \quad Z'' = \omega C R_2^2 / (1 + \omega^2 C^2 R^2).$$

Аналогично вычислениям для схемы (рис.4.12) можно показать, что годограф импеданса схемы (рис.2.8) описывается выражением

$$[(Z' - (2R_1 + R_2)/2)^2] + (Z'')^2 = (R_2/2)^2 \quad (12)$$

Уравнение (12) описывает окружность радиуса $R_2/2$ с центром на оси абсцисс на расстоянии $(R_1 + R_2/2)$ от начала координат. При высоких частотах

($\omega \rightarrow \infty$) емкость C шунтирует сопротивление R_2 (поскольку $Z_C = \frac{1}{\omega C} \rightarrow 0$ при $\omega \rightarrow \infty$), и вся электрическая цепь ведет себя подобно активному сопротивлению R_1 , т.е. импеданс представлен одной точкой ($R_1, 0$). При низких частотах ($\omega \rightarrow 0$) общий импеданс цепи будет определяться параллельной цепочкой (R_2, C) с учетом смещения активной составляющей на частотно-независимую величину R_1 , т.е. годограф будет иметь вид полуокружности, смещенной вправо от начала координат на величину «добавочного» сопротивления R_1 (рис.4.12), а сопротивление R_2 характеризует сопротивление, связанное с протеканием реакции на границе электрод/образец.

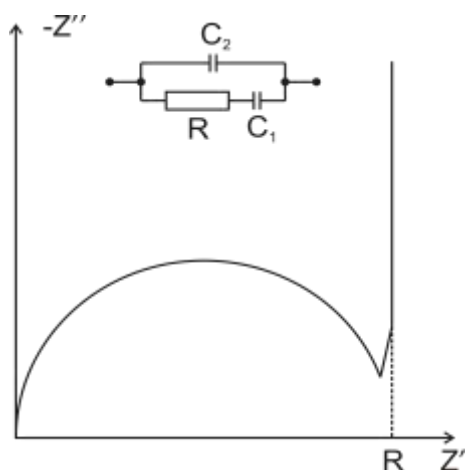


Рис. 4.13. Эквивалентная схема и годограф ее импеданса.

Для схемы (рис.4.13) на высоких частотах ($\omega \rightarrow \infty$) можно пренебречь влиянием емкости C_1 (ее комплексное сопротивление мало по сравнению с R), и получить схему (рис.4.12). Потому высокочастотная часть годографа – полуокружность радиуса $R/2$, проходящая через начало координат. В низкочастотном пределе ($\omega \rightarrow 0$) наоборот, можно пренебречь влиянием емкости C_2 (очень большой импеданс $Z_{C_2} = \frac{1}{\omega C_2}$), и получить схему (рис.4.11).

В этом случае спектр импеданса – прямая вертикальная линия, проходящая

через точку $(R, 0)$. Схема (рис.4.13) может применяться для описания ячейки с учетом геометрической емкости. Сопротивление R отвечает сопротивлению образца, емкость C_1 - емкость двойного слоя, а емкость C_2 - геометрическая емкость образца между электродами.

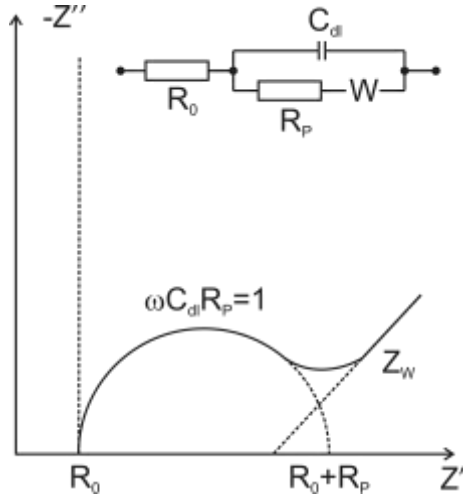


Рис. 4.14. Эквивалентная схема с элементом Варбурга и годограф ее импеданса.

Для схемы Эршлера-Рэндлса (рис.4.14), R_0 интерпретируется как сопротивление образца, C_{dl} - емкость двойного слоя, R_p - сопротивление переноса заряда. Диффузия частиц к электроду и от электрода к образцу моделируется импедансом Варбурга W -электрической цепью со сдвигом фаз между током и напряжением в 45° . Выражение для импеданса схемы (рис.2.10) будет иметь вид:

$$Z = R_0 + \left[j\omega C_{dl} + 1/(R_p + Z_W) \right]^{-1}. \quad (13)$$

При низких частотах ($\omega \rightarrow 0$) в (13) можно пренебречь членами, содержащими частотные множители со степенями, большими $\omega^{0.5}$. Тогда получим

$$Z'' = 2W^2 C_{dl} - R_0 - R_p + Z' \quad (14).$$

Уравнение (14) описывает прямую, проходящую под углом 45° к осям через точку $R_0 + R_p - 2W^2 C_{dl}$ на оси абсцисс.

При ($\omega \rightarrow \infty$) в выражении (13) пренебрегаем членами, содержащими $\omega^{-0.5}$:

$$(Z' - R_0 - R_p/2)^2 + (Z'')^2 = (R_p/2)^2 \quad (15)$$

Уравнение (15) описывает окружность с центром в точке $(0, R_0 + R_p/2)$ и радиусом $R_p/2$.

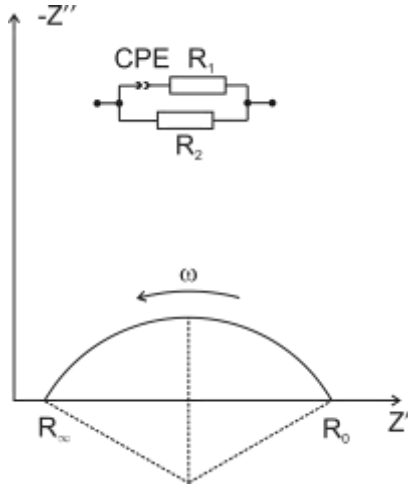


Рис.4.15. Эквивалентная схема с элементом постоянной фазы и ее годограф.

Экспериментальные зависимости годографов импеданса (рис.4.15) зачастую имеют вид части полуокружности с центром, лежащим ниже оси абсцисс. Выражение для импеданса данной схемы будет иметь вид:

$$Z = R_s + R_p \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + 1)(\alpha_2 + 1) + tg^2 \varphi - j\alpha_1 tg \varphi}{(\alpha_1 + \alpha_2 + 1)^2 + tg^2 \varphi}, \text{ где } \alpha_1 = \frac{R_p \omega^n}{A \cos \varphi}, \alpha_2 = \frac{R_s \omega^n}{A \cos \varphi}.$$

Уравнение окружности (рис.2.11) имеет вид:

$$(Z' - \frac{R_0 + R_\infty}{2})^2 + (Z'' + \frac{R_0 - R_\infty}{2} ctg \varphi)^2 = \frac{(R_0 - R_\infty)^2}{4 \sin^2 \varphi} \quad (16).$$

Таким образом, центр окружности сдвинут вправо от начала координат на отрезок $\frac{(R_0 + R_\infty)}{2}$ и вниз на $\frac{(R_0 - R_\infty) ctg \varphi}{2}$, радиус окружности $\frac{(R_0 - R_\infty)}{2 \sin \varphi}$.

При высоких частотах ($\omega \rightarrow \infty$) согласно (7), сопротивление CPE-элемента очень мало и общее сопротивление всей схемы (рис.4.15) составляет

$$R_\infty = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}.$$

При низких частотах ($\omega \rightarrow 0$) сопротивление СРЕ-элемента становится очень большим и полный импеданс всей схемы равен R_2 .

Влияние свойств поверхности, межзеренных границ и объемных свойств материала на электрический отклик гетерогенной системы

Поликристаллические материалы можно рассматривать как гетерогенные, состоящие из основной (объемной) и межзеренной фаз. В простейшем случае образец содержит отдельные монокристаллические зерна, разделенные границами, причем межфазные границы имеют характеристики, отличные от свойств объема зерен; таким образом, реализуется двухфазная система.

Кроме того, проводимость зависит от плотности образца, т.е. пористость образца оказывает влияние на транспортные свойства. Поры, образующиеся в образце, можно рассматривать как дополнительную фазу.

В однородной (гомогенной) системе электропроводность, как удельная характеристика, является постоянной величиной и не зависит от координат. В гетерогенной системе электропроводность σ является функцией координат. Более того, она претерпевает разрывы на границах раздела фаз. Поэтому для описания электропроводности системы необходимо знать поведение σ в зависимости от координат (от геометрической структуры системы), коэффициентов парциальных проводимостей компонент и их концентрации.

Для определения эффективных коэффициентов электропроводности можно использовать обобщенный закон Ома:

$$j = \sigma^* \langle E \rangle = \langle \sigma E \rangle \quad (17)$$

Здесь j - вектор плотности тока, σ^* - тензор эффективной электропроводности, σ - тензор электропроводности микрообъема гетерогенной системы (т.е. гомогенной части системы с постоянными коэффициентами), E - напряженность электрического поля, знак $\langle \rangle$

обозначает операцию усреднения. Уравнение (17) означает, что наша реальная гетерогенная система заменена «эффективной средой» с эффективной макроскопической электропроводностью. Аналитическое решение уравнения (17) для структуры гетерогенной системы является сложной задачей, поэтому обычно рассматривают более простые модели, которые адекватно описывают реальную физическую задачу.

Если в матрице концентрация диспергированных частиц сферической формы невелика, то проводимость описывается уравнением Максвелла-Вагнера:

$$\frac{\sigma^* - \sigma_0}{\sigma^* + 2\sigma_0} = \sum_i m_i \frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma^* + 2\sigma_0}, \quad (18)$$

где σ_i и $m_i = \frac{V_i}{V}$ - проводимость и объемная концентрация включений i -го сорта; V_i - объем включений, V - полный объем материала, σ_0 - проводимость основной матрицы.

Для двухфазной системы, одна из компонент которой является изолятором ($\sigma_2 \rightarrow 0$), эффективную проводимость, согласно [11], можно представить

как: $\sigma^* = \sigma_1 \frac{1-m_2}{1+0,5m_2}$ для сферических включений, $\sigma^* = \sigma_1(1-m_2)$ для

цилиндрических включений (волокнистая структура) с осью, параллельной

электрическому полю, $\sigma^* = \sigma_1 \frac{1-m_2}{1+m_2}$ для цилиндрических включений с осью,

перпендикулярной электрическому полю.

Для описания структуры межзеренной фазы можно использовать модель, согласно которой межзеренные границы образуют непрерывную сеть новой фазы, «обволакивающей» отдельные зерна (рис.2.12, а)

Если удельное сопротивление границ зерен меньше сопротивления зерен, $\rho_{gb} < \rho_g$ или $\sigma_{gb} > \sigma_g$, то межзеренная фаза может играть определяющую роль в ионной проводимости. Упрощенная модель поликристалла показана на рис.2.12,б, и проводимость обусловлена движением носителей как в объеме зерен, так и в межзеренной фазе. Для

случая, когда удельное сопротивление границ зерен больше сопротивления зерен, $\rho_{gb} > \rho_g$ или $\sigma_{gb} < \sigma_g$, модель системы показана на рис.2.12, в.

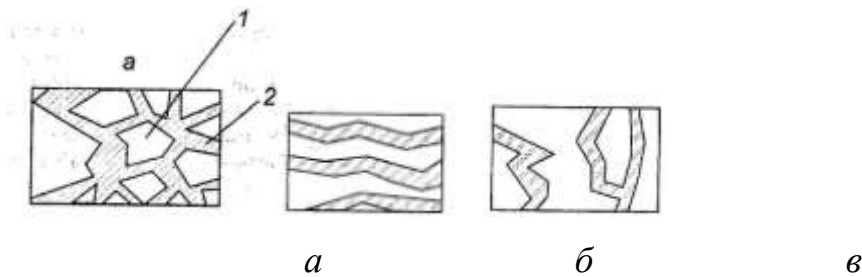


Рис.4.16. Модели структуры межзеренной фазы.

1 – зерно, 2 – межзеренная фаза

Если представить, что образец составлен из кубических зерен, разделенных прослойками (рис.4.17, а), то эквивалентная схема имеет вид, показанный на рис.4.17, б.

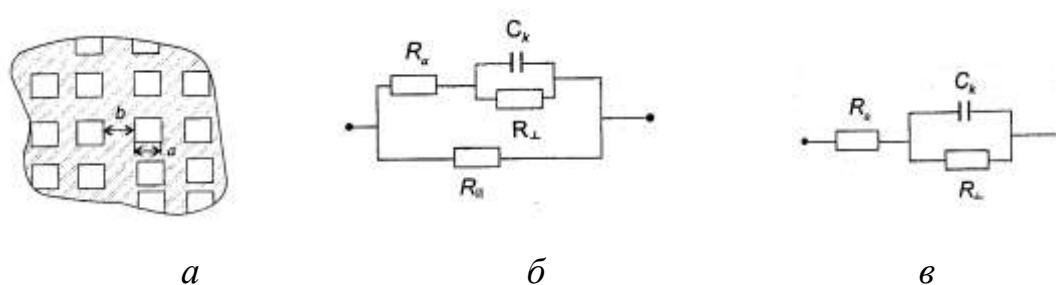


Рис.4.17. Простейшая модель керамики из зерен кубической фазы с межзеренными прослойками (а) и эквивалентные электрические схемы (б, в), где R_g – общее сопротивление зерен, $R_{||}$ и R_{\perp} – сопротивления прослоек, параллельных и перпендикулярных направлению тока, C_k – общая емкость межзеренных контактов.

В поликристаллических электролитах, в которых, как правило, плохопроводящие зерна разделены плохопроводящими прослойками, сопротивление межзеренных контактов больше общего сопротивления зерен. Тогда эквивалентная схема упрощается и принимает вид, представленный на рис. 4.17, в.

Метод твердофазного синтеза

Для создания кристаллических оксидных материалов необходимы твердофазные методы синтеза, что связано с химическими особенностями сложных структур. Возможность получения керамических материалов с необходимой концентрацией вакансий, обеспечивающих требуемые физико-химические свойства (ионную проводимость, термоустойчивость, заданные значения электросопротивления и др.). Использована автоматизированная установка, позволяющая контролировать давление синтеза в камерах с алмазными наковальнями и пресс Пресс для изготовления таблетированных компактов из шихты. Гидравлический пресс Instron с усилием 50000 Н позволяет получить компакты без разрушения внешней поверхности зерен и приготовить заготовки для дальнейшего твердофазного синтеза.

Методы аттестации соединений

Своевременное определение однофазности материалов и их структуры необходимо для разработки методов синтеза перспективных материалов с заранее заданными свойствами. Использован дифрактометр, оптические микроскопы, прибор для измерения микротвердости и установка для исследования электрофизических свойств материалов при температурах 10К-350К.

Дифрактометр предназначен для рентгеноструктурного анализа поликристаллических материалов и позволяет: анализировать параметры структуры и фазовый состав объемных материалов и пленок; управлять процессом рентгеновской съемки и обрабатывать полученные рентгенограммы с помощью компьютера; работать с электронными базами данных рентгеновских спектров.

Прибор для измерения микротвердости ПМТ-2 позволяет изучать поведение соединений при микроиндентировании по Виккерсу и определять величину микротвердости и параметры трещин, возникающих при внедрении индентора в матрицу. Обеспечивается исследование микротвердости поликристаллических и однородности микрокристаллических и аморфных материалов.

Применение оборудования позволит с высоким качеством провести анализ фазового состава, анализ структуры, определить с высокой точностью кристаллические параметры.

Криостат замкнутого цикла с двухступенчатым криогенным рефрижератором (используется гелиевый компрессор) обеспечивает температурный диапазон при исследовании электрических свойств образца от 10К до 350К в рабочей зоне диаметром не менее 12 мм и длиной не менее 150 мм, который заполняется гелием в качестве теплообменного газа. Конструкция криостата обеспечивает быстрый доступ в рабочий объем для смены образца или методики измерения без разгерметизации кожуха охладителя. Вакуумный кожух криостата выполнен из нержавеющей стали и не содержит клеевых соединений. Медный промежуточный экран, присоединенный к первой ступени криогенного рефрижератора, используется для уменьшения теплопритока в холодную область. Пространство между внешним корпусом и внутренними частями криостата откачано до остаточного давления порядка 10^{-3} мм рт. ст. В вакуумной полости помещен сорбционный насос, который существенно уменьшает остаточное давление при охлаждении. Система для контроля температуры включает датчики температуры криоохладителя и образца, цифровой контроллер температуры.

Конструкция криостата обеспечивает предохранение исследуемого образца от окисления и позволяет уменьшить выход летучих компонентов из объема образцов легкодиссоциирующих соединений. Возможность заполнения вакуумной камеры гелием значительно улучшает теплообмен, за счет высокой теплопроводности, и повышает однородность температурного поля.

4.2. Рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики

Структура и свойства керамик, получаемых по порошковой технологии, в значительной мере зависят от свойств исходных порошков. Возможность создания керамических материалов нового поколения с принципиально новыми характеристиками «структура — свойства» открывается при использовании в технологии их получения наноразмерных порошков.

При этом как свойства самих порошков диоксида циркония, так и конечные свойства получаемых из них изделий существенным образом зависят от количества стабилизирующей добавки.

В этом отношении интересна система на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, которая позволяет осуществлять термическую обработку, принципиально изменяя механические свойства.

Несмотря на перспективы получения керамических материалов, открываемые использованием исходных нанокристаллических порошков, применение наноразмерных порошков в промышленном производстве керамик на сегодняшний день ограничен. Важным обстоятельством, ограничивающим широкое использование наноразмерных порошков, является недостаток научных представлений об их поведении в условиях температурного воздействия, статических и динамических нагрузок.

Сведения о корреляции составов порошков и размеров частиц с величинами давлений структурных превращений, их скорости протекания, энергии активации проводимости имеют принципиальную важность для совершенствования технологических процессов компактирования наноструктурных порошков, в условиях неоднородных механических напряжений.

Полученные сведения о релаксационных и электрофизических эффектах при компактировании методом высоких давлений нанокристаллических порошков диоксида циркония с модифицирующими добавками могут быть использованы для разработки и развития технологий по получению высокотемпературных материалов с особыми свойствами.

Выявленные закономерности изменения электрофизических характеристик диоксида циркония позволяют уточнить его фазовую диаграмму в области высоких давлений.

4.3. Рекомендации по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов

Результаты НИР уже включены в читаемые курсы лекций «Новые перспективные материалы» и «Основы технологии материалов» в раздел, посвященный методам синтеза композиционных керамических материалов.

Разработаны и подготовлены новые лабораторные работы по спецкурсам «Физика и техника высоких давлений», «Физика наноструктур».

По разработанным в рамках проекта темам выполнены и защищены курсовые, дипломные работы и проекты, определены направления работ магистрантов и аспирантов, принимающих участие в выполнении проекта.

5. Публикации результатов НИР

За время выполнения этапа опубликованы одна статья в зарубежном журнале и одна статья в электронном научном журнале с ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

1. Трефилова А.Н., Бабушкин А.Н, «Исследование электрофизических и релаксационных эффектов, возникающих при формировании новых фаз в нанокристаллическом диоксиде циркония при высоких давлениях», *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, 2011, т. 9
2. Трефилова А.Н. , Мальцева Е. Г., Болгова А. Г., Кандрина Ю. А., Бабушкин А. Н. «ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 20-50 ГПА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 300-400 К», электронный журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы», <http://ptosnm.ru/authors/i/1454/all/items>
3. Тихомирова Г.В. , Тебеньков А.В., Я.Ю Волкова, Бабушкин А. Н. «Фазовые превращения в галогенидах аммония при высоких давлениях, проявляющиеся в проводимости» электронный журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы», <http://ptosnm.ru/authors/i/1454/all/items>

Заключение

В рамках третьего этапа проведены оценка и обобщение применения метода термобарического воздействия на реакционно-активные порошки с высокой поверхностной энергией частиц, проанализированы возникающие в материале необычные электрофизические и релаксационные эффекты и установлены закономерности формирования новых кристаллических фаз.

Проведены анализ полученных результатов с точки зрения влияния условий синтеза исходных порошков на их свойства при твердофазной обработке высоким давлением, сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и экспериментальных исследований.

Приведен прогноз развития науки и техники в исследуемой области на основе результатов полученных в аналитическом обзоре на 1 этапе и результатов проведения экспериментальных исследований, полученных на 2 этапе.

Разработаны рекомендации по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов. В результате трехлетней работы по проекту к научно-исследовательской работе были привлечены студенты и аспиранты. Были успешно защищены дипломные работы и подготовлена к защите одна кандидатская диссертация.

По материалам проведенных исследований опубликовано и отправлено в печать более 20 работ, результаты доложены на 6 международных и Всероссийских конференциях, симпозиумах, семинарах и школах.

Результаты НИР включены в методические разработки курсов лекций «Новые перспективные материалы», «Конструкционное материаловедение», «Основы технологии материалов».

Полученные результаты исследований полностью соответствуют поставленным задачам и срокам реализации, указанным в календарном плане.

Список использованных источников

1. Заводинский, В.Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония / В.Г. Заводинский // Физика твердого тела. – 2004. – т. 46, В. 3, 2004. – С. 441-445.
2. Leger, J. M. Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure / J. M. Leger, P.E. Tomaszewski, A. Atouf, A.S. Pereira // Physical Review B. – 1993. – Vol. 47, № 21. – P. 14075-14083.
3. Соловьева Л.М./Аналитическое построение годографов комплексного сопротивления и проводимости электрохимических эквивалентных схем// Электродные процессы в галогенидных и оксидных электролитах. Свердловск, 1981, стр. 68-82
4. Piermarini, G. J. Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressure relation to the fixed point pressure scale / G. J. Piermarini, S. Block // Rev. Sci.Instrum. – 1975. – № 46. – P. 973-979.
5. Kudoh, Y. In situ determination of crystal structure for high pressure phase of ZrO_2 using a diamond anvil and single crystal x-ray diffraction method / Y. Kudoh, H. Takeda, and H. Arashi // Phys. Chem. Miner. – 1986. – № 13. – P. 233–37.
6. Badzian, A. Trials on harder than trials on harder than diamonds materials // 1st International Workshop on Advanced Superhard Materials, Villetaneuse, France, 10-12 December 2003
7. Onodera, A. Around superhard materials // 1st International Workshop on Advanced Superhard Materials, Villetaneuse, France, 10-12 December 2003
8. Бабушкин, А.Н. Электропроводность и термоЭДС галогенидов щелочных металлов и других материалов при давлениях 20-50 ГПа: дисс. д. физ.-мат. наук / Бабушкин Алексей Николаевич. – Свердловск, 1992

9. Верецагин, Л.Ф. Давление 2,5 Мегабара в наковальнях, изготовленных из алмаза типа карбонадо / Верецагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Степанов Г.Н., Бибаев К.Х., Виноградов Б.В. // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – т.16, В.4. – С. 240-242.
10. Babushkin, A.N. Electrical properties of ZrO₂ in nano- and polycrystalline states at high pressure / A.N. Babushkin, I.V. Korionov, A.N. Trefilova, U.N. Shumina, I.G. Korionova, W. Lojkowski, A. Opalinska // Физика и техника высоких давлений. – 2007. – т. 17, № 1. – С. 70-73.
11. Д.И. Калинович, Л.И. Кузнецова, Диоксид циркония: свойства и применение // Порошковая металлургия, №11, 1987, с. 98-103
12. P. Aldebert, J. P. Traverse, Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature // Journal of the American Ceramic Society, 68(1), 1985, p. 34
13. R. J. Ackermann, S. P. Garg, E. G. Rauh, High-temperature phase diagram for the system Zr-O // Journal of the American Ceramic Society, 60(7-8), 1977, p. 341-5
14. S. Fabris, A. T. Paxton, M. W. Finnis, A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only // Acta Materialia, V. 50(20), 2002, p. 4935-5178
15. J. M. Leger, P.E. Tomaszewski, A. Atouf, A.S. Pereira, Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure // Phys. Rev. B 47, № 21, 1993, p. 14075-14083
16. H. Boysen, F. Frey, T. Vogt, Neutron powder investigation of the tetragonal to monoclinic phase transformation in undoped zirconia // Acta Crystallographica, 1990, B46, 724-730
17. G. Teufer, The Crystal Structure of Tetragonal ZrO₂ // Acta Crystallographica, 15, 1962, p. 1187
18. J. K. Dewhurst, J. E. Lowther, Relative stability, structure, and elastic properties of several phases of pure zirconia // Phys. Rev. B 57, 1998, p. 741-747

19. P. Canton, G. Fagherazzi, R. Frattini, P. Riello, Stabilization of cubic Na-modified ZrO₂: a neutron diffraction study // *Acta Crystallographica*, 32, 1999, p.475-480
20. В.Г. Заводинский О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония // *Физика твердого тела*, т. 46, в. 3, 2004, с. 441-445
21. S. Ostanin, E. Salamatov Effect of point defects on heat capacity of yttria-stabilized zirconia // *Phys. Rev.*, B 68, 2003, p. 172106
22. G. J. Piermarini, S. Block, Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale // *Rev. Sci. Instrum.* 46, 1975, p. 973-979
23. Y. Kudoh, H. Takeda, and H. Arashi, In situ determination of crystal structure for high pressure phase of ZrO₂ using a diamond anvil and single crystal x-ray diffraction method // *Phys. Chem. Miner.*, 13, 1986, p. 233–37
24. Kerkwijk B., et. al. Zirconia-Alumina Ceramic Composites with Extremely High Wear Resistance. *Advanced Engineering Materials*, 1999. V. 1. № 1. PP. 69-71.
25. Брагин В.Б., и др. Износостойкость керамик с тонкой структурой на основе Al₂O₃, допированного магнием, титаном или цирконием. *Перспективные материалы*, 2004. № 6. СС. 48-55
26. Abramovich A.A., et. al. Influence of the Structure on the Thermal Conductivity of the Al₂O₃+Fe Nanocomposite. *Glass Phys. and Chem.*, 2005. V. 31. №. 5. PP. 709–711.
27. X.A. Bendeliani, S.V. Porova, L.F. Vereshchagin, About new modifications of ZrO₂ and HfO₂ prepared under high pressure // *Geokhimiya* 6, 1967, p. 677-83
28. В.В. Иванов, А.С. Кайгородов, В.Р. Хрустов, С.Н. Паранин, А.В. Спирин, *Российские нанотехнологии*, том 1, №1, 2 2006, 201-207
29. H. Arashi, T. Yagi, S. Akimoto, Y. Kudoh, New high-pressure phase of ZrO₂ above 35 GPa // *Phys. Rev. B* 41, 1990, p. 4309–4313

30. Д.Д. Гуламова, С.Н. Новоселова, Журнал неорганической химии, в. 36, 1127 (1991)
31. J. Howard, E. H. Kisi, O. Ohtaka, Crystal structures of two orthorhombic zirconias // J. Am. Ceram. Soc., 74, 1991, p. 2321–23
32. O. Ohtaka, T. Yamanaka, S. Kume, N. Hara, H. Asano, F. Izumi, Structural analysis of Orthorhombic ZrO₂ by high resolution neutron powder diffraction // Proc. Jpn. Acad., 66(B), 1990, p. 193–96
33. O. Ohtaka, H. Fukui, T. Kunisada, T. Fujisava, T. Funakashi, W. Utsumi, T. Irifune, K. Kuroda, T. Kikegawa, Phase relations and equations of state of ZrO₂ under high temperature and high pressure// Phys. Rev. B63, 2001, p. 1741108
34. J.Z. Jiang, L. Gerward, J.S. Olsen, D. Frost, R. Secco, J. Peyronneau, Structural stability in nanocrystal ZnS // J. Of Metastable and Nanocrystalline Materials, Vol. 8, 2000, p. 15-20
35. J.Z. Jiang, L. Gerward, R. Secco, D. Frost, J.S. Olsen, J. Truckenbrodt, Phase transformation and conductivity in nanocrystal PbS under pressure // J. Of Applied Physics, v. 87, № 5, 2000, p. 2658-2660
36. S.B. Qadri, J. Yang, B.R. Ratna, E.F. Skelton, J.Z. Hu // Appl. Phys. Lett. 69, 1996, p. 2205
37. J.S. Jiang, J. Staun Olsen, L. Gerward, S. Morup, Enhanced bulk modulus and reduced transition pressure in γ -Fe₂O₃ nanocrystals // EuroPhys. Lett. 44(5), 1998, p. 620-626
38. J. Musil, F. Regent, Formation of nanocrystalline NiCr–N films by reactive dc magnetron sputtering// J. Vac. Sci. Tech., A 16, 1998, p. 3301-04
39. И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, В.В. Токий, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, Особенности поведения нанопорошков диоксида циркония в условиях высокого гидростатического давления // VIII международная конференция «Высокие давления – 2004. Фундаментальные и прикладные аспекты», Донецк, 2004, P17-3

40. М.Н. Магомедов, О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // ФТТ, т.46, в. 5, 2004, с. 924-937
41. Badzian, Trials on harder than trials on harder than diamonds materials diamonds materials // 1st International Workshop on Advanced Superhard Materials, Villetaneuse, France, 10-12 December 2003
42. Onodera Around superhard materials // 1st International Workshop on Advanced Superhard Materials, Villetaneuse, France, 10-12 December 2003
43. M. Smirnov, A. Mirgorodsky, R. Guinebretiere, Phenomenological theory of lattice dynamics and polymorphism of ZrO₂ // Phys. Rev., B. 68, 2003 104106
44. F. Bondioli, A.M. Ferrari, S. Braccini, C. Leonelli, G.C. Pellacani, A.Opalinska , T. Chudoba, E. Grzanka, B. Palosz, W. Lojkowski, Microwave – Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Pr - Doped Zirconia Powders at pressures up to 8 Mpa // Solid State Phenomena , 94, 2003,p. 193-196
45. А.Н. Бабушкин «Электропроводность и термоЭДС галогенидов щелочных металлов и других материалов при давлениях 20-50 ГПа», Диссертация докт.физ.-мат. наук, Свердловск, 1992.
46. Verechagin L.F., Yakovlev E.N., Stepanov T.N., Bibaev K.H., Vinogradov B.V., JETP Lett., 16/4 (1972), 240-242.
47. J.Z. Jiang, L. Gerward, J.S. Olsen, Pressure induced phase transformation in nanocrystal SnO₂ // Scripta mater. v. 44, 2001, p. 1983-1986
48. Д. Л. Винокурский, С.В. Карпенко, А.Х. Кяров, А.И. Темроков, Доклады Академии наук, 2001, т.381, № 6, с. 756-759
49. R. Meyer, L.J. Lewis, S. Prakash, P. Entel, Vibrational properties of nanoscale materials: from nanoparticles to nanocrystalline materials //Phys. Rev., B. 68, 104303 (2003)
50. S. Ostanin, E. Salamatov, Phys. Rev., B. 68, 172106 (2003)

51. С.В. Карпенко, А.Х. Кяров, А.И. Темроков, Материаловедение, 2002, № 3, с. 6-10
52. Temrokov, High Temperature, B. 38, № 4, 2000, с. 549-554
53. Opalinska, D. Hreniak, W. Lojkowski, W. Strek, A. Presz, E. Grzanka, Structure, morphology and luminescence properties of Pr-doped nanocrystalline ZrO₂ obtained by hydrothermal method // Solid State Phenomena , v. 94, 2003, p. 141-144
54. Fadda, L. Truskinovsky, G. Zanzotto, Nonhydrostatic stabilization of an orthorhombic phase of zirconia // Phys. Rev., B. 68, 2003, p. 1341061
55. Babushkin A.N. High Pressure Research 6, (1992), 349.
56. Babushkin A.N., Kandrina Y.A., Kobeleva O.L., Schkerin S.N., Volkova Y.Y., in Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials. Eds. H. D. Hochheimer, B. Kuchta, P. K. Dorhout, J. L. Yarger., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht-New York-London, 2001, p. 131.
57. В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев, Основы физики поверхности твердого тела, М., Из-во Моск. ун-та, 1999
58. S. Sapra, D.D. Sarma, Evolution of electronic structure with size in II-VI semiconductor nanocrystals // Phys. Rev., B. 69, 2004, 125304
59. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела, М., 1979
60. Меринов Б.В., Шувалов Л.А. Кристаллография, 39, 469-477, 1994.
61. Ю.И. Петров Физика малых частиц. М., Наука, 1982, 359 с.
62. A.N. Babushkin, Electrical conductivity and thermal EMF of CsI at high pressures, High pressure research, Vol. 6 (1992), pp. 349-356
63. A.N. Babushkin, G.V. Babushkina, O.F. Ignatenko, Electrical characteristics of dielectrics and semiconductors at high pressure in diamond anvil cell, J. High pressure school, 1999, v.1, p.32-36
64. И.К. Темроков, А.Х. Кяров, С.В. Карпенко, Д.Л. Винокурский, Структурные фазовые переходы в ионных кристаллах малых размеров

- // Доклады Адыгейской международной Академии наук, 2000, т. 5, № 1.
65. S. Desgreniers, K. Lagares, High-density ZrO₂ and HfO₂: crystalline strycture and equations of state // Phys. Rev., B. 56, №13, 1999, p. 8467-8472
 66. П. Булер, Нанотермодинамика, СПб, Янус, 2004
 67. П. Булер, Физико-химическая термодинамика, СПб, Янус, 2001
 68. М.К. Рокко, Р.С. Уильямс, П. Аливисатос, Нанотехнология в ближайшем десятилетии, М., Мир, 2002
 69. А.И. Гусев, А. А. Ремпель, Нанокристаллические материалы, М., Физматлит, 2000
 70. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, М., Логос, 2000
 71. Л.Ф. Верещагин, Синтетические алмазы и гидроэкструзия, М, Наука, 1982
 72. Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Г.П Грабовецкая, А.П. Жиляев, Е.Ф. Дударев, К.В. Иванов, М.Б. Иванов, О.А. Кашин, Е.В. Найденкин Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов, Новосибирск, Наука, 2001
 73. С.П. Буякова, Хай Вей, А.Г. Мельников, С.Н. Кульков, Механическое поведение пористого диоксида циркония при активной деформации сжатием, Письма в ЖТФ, т. 25, № 17, с. 44-48
 74. П.В. Королев, Н.В. Дедов, С.Н. Кульков, Структура порошков на основе ZrO₂ и ее изменение при механическом и термическом воздействии, Физикохимия ультрадисперсных систем, Сборник научных трудов V Всероссийской конференции, Екатеринбург, 2001, с.10-14
 75. Вильке К.-В. Выращивание кристаллов. – Л.: Недра, 1977, - 600с.
 76. Ф., Мельникова Н.В., Баранова Е.Р., Кобелева О.Л. О влиянии ионной проводимости на упругие характеристики четырехкомпонентных

- халькогенидов серебра и меди. // Письма в ЖТФ, 1997, Т.23, вып.14, стр.35-39
77. И.Д. Морохов, М.И. Алымов, Ультрадисперсные порошки и материалы на их основе, Вестник машиностроения, 1992, №6-7, с. 41-43
78. В.В. Кулаев, А.Д. Закутнев, И.Г. Лукашенко, В.Ф.Чухарев, Исследование электрических характеристик образцов ТОТЭ из керамики YSZ, изготовленной с применением нанопорошка, Физикохимия ультрадисперсных систем, Сборник научных трудов V Всероссийской конференции, Екатеринбург, 2001, с.133-136
79. Г.Б. Сергеев, Нанохимия, М., Из-во Моск. ун-та, 2003
80. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М, Наука, 1978
81. J. Freim, J. Mo Kittrik, W.J. Nellis, The role of dynamic shock compaction in the development of dense sintered ceramic microstructures, J. High pressure school, 1999, v.1, с. 931-933
82. R. Jeanloz, Physical chemistry at ultrahigh pressures and temperature // Annual Review of Phys. Chemistry, v. 40, 1989, p. 237-259
83. J.Z. Jiang, L. Gerward, J.S. Olsen, R. Secco, D. Frost, J. Peyronneau, Grain-size effect on pressure-induced semiconductor-to-metal transition in ZnS // J. Of Applied Physics, v. 86, № 116 1999, p. 6608-6610
84. Wuensch B.J., Eberman K.W., Heremans C., Ku E.M., Onnerud P., Yeo E.M.E., Haile S.M., Stalick J.K. and Jorgensen J.D. // Solid State Ionics, 129, 2000, p. 111
85. И.Д. Морохов, Л.Д. Трусков, В.И. Лаповок, Физические явления в ультрадисперсных средах, М., Наука, 1984
86. Р.А. Андриевский, А.М. Глазер Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // ФММ, № 88 (1), 1999, с.50

87. Р.А. Андриевский, А.М. Глазер Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Механические и физические свойства // ФММ, № 89 (1), 2000, с.91
88. Р.А. Андриевский Порошковое материаловедение, М., Металлургия, 1991
89. С.П. Губин Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Рос. хим. Журнал, 44, № 6, 2000, с. 23
90. Структура и свойства нанокристаллических материалов // под ред. Г.Г. Талуц, Н.И. Носковой, Екатеринбург, УрО РАН, 1999, 402 с.
91. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы // под ред. В.Е. Редькина, Красноярск, КГТУ, 1999,
92. С. Моррисон Химическая физика поверхности твердого тела, М., Мир, 1980
93. Э. Зенгуил Физика поверхности, М., Мир, 1990
94. А.В. Зотеев, П.К. Кошкарлов, В.Ф. Киселев Поверхность, сер. Физика, химия, механика, № 5, 1993, с. 97
95. Ю.И. Петров Физика малых частиц, М., Наука, 1982
96. А.И. Гусев Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства, Екатеринбург, УрО РАН, 1998
97. Я.С. Уманский, Ю.С. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, М., Металлургия, 1982
98. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев Рентгенографический и электронно-оптический анализ, М., МИСИС, 1994
99. В.М. Косевич, В.М. Иевлев, Л.С. Палатник, И.А. Федоренко Структура межкристаллитных и межфазных границ, М., Металлургия, 1980